

SÉRIE A, N° 304

N° D'ORDRE

959.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JACQUES CAVALIER

Maitre de Conférences à l'Université de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS PHOSPHORIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST,	<i>Président.</i>
DUCLAUX,	} <i>Examineurs.</i>
PELLAT,	

RENNES

IMPRIMERIE FR. SIMON, SUCCESSEUR DE A. LE ROY

IMPRIMEUR BREVETÉ

1898

SÉRIE A, N° 304

N° D'ORDRE

939.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JACQUES CAVALIER

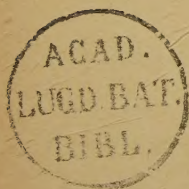
Maitre de Conférences à l'Université de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS. PHOSPHORIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *21* Juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
DUCLAUX, } *Examineurs.*
PELLAT, }



RENNES

IMPRIMERIE FR. SIMON, SUCCESSEUR DE A. LE ROY

IMPRIMEUR BREVETÉ

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

Doyen..... DARBOUX, *professeur*... Géométrie supérieure.

Professeur honoraire... HERMITE.

	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEBUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématiq. et Calcul des proba- bilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
<i>Professeurs</i>	POINCARÉ.....	Astronomie mathéma- tique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie physique.
	KENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
<i>Professeurs adjoints</i>	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astrono- mie.
<i>Secrétaire</i>	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE

DE

ALEXANDRE JOLY

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ÉCOLE
NORMALE SUPÉRIEURE

PREMIÈRE THÈSE

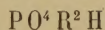
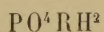
RECHERCHES

SUR LES

ÉTHERS PHOSPHORIQUES

INTRODUCTION

L'acide phosphorique PO^4H^3 , tribasique, donnant trois séries de sels métalliques, peut aussi donner trois séries d'éthers. En désignant par R un radical alcoolique quelconque les formules de ces ethers sont :



Les deux premiers sont acides, le dernier est un corps neutre. Plusieurs composés de ce genre ont été décrits :

En 1820, Lassaigue⁽¹⁾ signale le sel de calcium de l'acide monoéthylphosphorique, mais ne l'analyse pas.

(1) *Annales de Chimie et de Phys.*, t. XIII, p. 294.

En 1833, Pelouze⁽¹⁾ obtient régulièrement le sel de baryum $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Ba}$ de cet acide et décrit quelques sels neutres correspondant à la formule $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{M}^2$. Vogeli⁽²⁾ obtient le deuxième éther $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$ et décrit quelques sels. Il montre l'action particulière de la chaleur sur le sel de plomb qui se trouve décomposé en monoéthylphosphate et phosphate triéthylque. Ce dernier éther $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ est également obtenu par de Clermont⁽³⁾, Limpricht⁽⁴⁾ et Carius⁽⁵⁾.

Les composés méthyliques correspondant aux précédents sont également connus. Schiff⁽⁶⁾ a préparé quelques sels neutres $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{M}^2$, et $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{M}$ des deux éthers acides, et Lossen et Kohler⁽⁷⁾, le phosphate triméthylque $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$.

On connaît encore des éthers phosphoriques des alcools propylique⁽⁸⁾, amylique⁽⁹⁾ et benzylique (Lossen et Kohler), et enfin l'acide glycérophosphorique, corps important au point de vue physiologique.

Pour tous les éthers monoalcooliques PO^4RH^2 , une seule série de sels a été signalée, c'est la série des sels neutres PO^4RM^2 .

Les expériences calorimétriques de MM. Berthelot et Louguinine ont montré que les trois acidités de l'acide phosphorique sont de valeur inégale; les chaleurs de saturation vont en diminuant de la première molécule alcaline à la troisième.

Cette diversité des valences acides se retrouve dans tous

(1) *Annales de Chimie et de Phys.*, t. LII, p. 37.

(2) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 186 (1849).

(3) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 338.

(4) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 347.

(5) *Ibid.*, t. CXXXVII, p. 121.

(6) *Ibid.*, t. CII, p. 337.

(7) *Ibid.*, CCLXII, p. 195.

(8) WISSINGER, *Bull. Soc. Chim.*, t. XLVIII, p. 111.

(9) GUTHRIE, *Chem. Soc.*, t. IX, p. 134.

les acides polybasiques du phosphore, comme l'a montré M. A. Joly dans ses recherches classiques sur les composés oxygénés du phosphore.

Je me suis proposé de rechercher si on la retrouvait dans les dérivés alcooliques de l'acide phosphorique, et d'étudier quelle est la nature des fonctions acides qui persistent lorsque dans la molécule d'acide phosphorique PO^+H^3 on remplace un ou deux atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques. Pour préciser nettement le caractère bibasique du premier éther j'ai été amené ainsi à préparer ses sels acides PO^+RMH ; aucun d'eux n'avait été signalé jusqu'à présent.

J'ai cherché ensuite à comparer les différents éthers phosphoriques d'un même alcool au point de vue de leur stabilité et pour cela j'ai mesuré la vitesse de saponification de ces éthers.

Ces différentes recherches ont été faites sur les éthers des alcools suivants :

Méthylique,
Éthylique,
Allylique.

J'ai choisi ce dernier comme représentant des alcools non saturés, et aussi à cause des relations simples de l'alcool allylique avec la glycérine, faisant prévoir un passage facile de l'acide allylphosphorique à l'acide glycérophosphorique.

Aucun éther allylphosphorique n'avait été signalé.

Toute cette étude m'a été facilitée par l'emploi simultané, comme matières colorantes, indicatrices de neutralité, du *méthylorange* et de la *phtaléine du phénol*. M. A. Joly a

montré tout le parti que l'on pouvait en tirer dans l'étude des acides à fonctions différentes.

Leur emploi m'a été très précieux dans le cas des éthers phosphoriques et, en particulier, il m'a rendu facile le titrage d'un mélange des différents éthers d'un même alcool.

La préparation des éthers allyliques et de leurs sels, des sels acides des éthers monométhylique et éthylique, et l'étude calorimétrique de tous les éthers acides forme la première partie de ce travail. J'y complète en quelques points l'étude des composés déjà connus des alcools méthyllique et éthylique.

Dans la deuxième partie, j'étudie ces éthers au point de vue de leur décomposition et compare les vitesses de saponification des trois éthers du même alcool.

Ces recherches ont été commencées au Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, sous la direction de mon regretté maître M. A. Joly, qui m'a constamment aidé de ses précieux conseils. Je garde à sa mémoire un souvenir profondément reconnaissant.

Elles ont été terminées au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Rennes, dont toutes les ressources ont été mises à ma disposition par M. Lechartier. Qu'il me permette de lui exprimer ici mes très vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

I

ÉTHERS MÉTHyliQUES

Schiff (1) obtient l'*acide monométhylphosphorique*



en versant goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans l'alcool méthylique.

Inversement, en versant goutte à goutte l'alcool dans l'oxychlorure, il se forme presque exclusivement l'*acide diméthylphosphorique* $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}$.

Lossen et Kohler(2) préparent le premier de ces acides par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool et le second par saponification de l'éther neutre.

J'ai trouvé avantageux d'utiliser seulement la première de ces deux réactions. Elle m'a donné, en effet, simultanément, les deux acides avec un rendement suffisant.

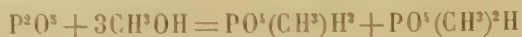
J'ai opéré comme suit :

Pour éviter une réaction trop énergique pouvant amener la carbonisation de la matière, j'ai mélangé l'alcool méthylique ordinaire avec son volume d'éther anhydre, et dans le mélange j'ai projeté peu à peu, en évitant un trop grand

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 337.

(2) *Ibid.*, t. CCLXII, 195.

échauffement, l'anhydride phosphorique en quantité un peu inférieure à celle qui correspond à la réaction



La liqueur homogène ainsi obtenue est additionnée d'eau, puis saturée à chaud, d'abord par du carbonate de baryum, puis par de la baryte jusqu'à neutralité à la phthaléine. On filtre et reprend le résidu à froid par une grande quantité d'eau, le méthylphosphate de baryum étant très peu soluble.

Les liqueurs évaporées à chaud laissent déposer des paillettes blanches de *monométhylphosphate neutre de baryum* $PO^4(CH^3)Ba + H^2O$, sel moins soluble à chaud qu'à froid. Les eaux mères, après concentration suffisante, donnent par refroidissement une masse jaunâtre très soluble dans l'eau, mal cristallisée, qui est le *diméthylphosphate de baryum* impur.

Dans une préparation portant sur 405 grammes d'anhydride phosphorique, 80 litres de dissolution ont été évaporés et on a obtenu environ

500 grammes de monométhylphosphate,
150 — de diméthylphosphate.

Ce qui, rapporté à l'équation précédente, donne un rendement de

65 % pour le premier sel,
30 % pour le second.

Ces deux produits ont servi de point de départ pour l'obtention de tous les composés mono et di méthylphosphoriques.

Acide monométhylphosphorique.



On peut l'obtenir en dissolution en partant de son sel neutre de baryum préparé comme il vient d'être dit. Mais la très faible solubilité de ce produit le rend peu maniable; elle rend pénible sa purification par cristallisation, et conduit à des liqueurs acides trop étendues.

J'ai trouvé très avantageux d'utiliser le sel acide de baryum $[\text{PO}^+(\text{CH}^3)\text{H}]^2\text{Ba}$, plus soluble, dont j'indique plus loin la préparation et l'analyse.

On décompose sa dissolution par la quantité correspondante d'acide sulfurique.

ACTION DES RÉACTIFS COLORÉS. — TITRAGE.

En présence des réactifs colorés, l'acide monométhylphosphorique se comporte à peu près comme l'acide phosphorique.

Il est acide au méthylorange, par suite au tournesol et à la phtaléine du phénol.

La neutralité au méthylorange est obtenue par l'addition à une molécule d'acide d'une molécule d'alcali.

La neutralité à la phtaléine par l'addition d'une quantité double d'alcali.

I 20^{cc} d'une solution d'acide $\text{PO}^+(\text{CH}^3)\text{H}^2$ ont exigé pour
la neutralité au méthylorange . . . 40^{cc},0 de KOH ($\frac{1}{3}\text{N}$)
— à la phtaléine 20^{cc},0 —

II 10^{cc} de la même solution ont exigé pour
la neutralité au méthylorange . . . 9^{cc}95 de $\text{Ba}(\text{OH})^2$ ($\frac{1}{3}\text{N}$)
— à la phtaléine . . . 19^{cc}95 —

Les deux virages sont suffisamment nets pour permettre le titrage, aussi bien avec la potasse qu'avec la baryte.

On peut opérer à froid ou à chaud.

Le tournesol ne peut être employé; il vire entre la première et la deuxième molécule alcaline d'une façon progressive et encore plus lentement qu'avec l'acide phosphorique :

III. 10 ^{cc} de la solution précédente sont additionnées de baryte $\frac{1}{2}$ N			
comme précédemment et de tournesol.			
Le virage commence après l'addition de		10 ^{cc} , 70	
— est terminé — —		19 ^{cc} , 70	

L'action des réactifs colorés caractérise donc l'acide monométhylphosphorique comme un acide bibasique dont les deux fonctions acides sont de valeur inégale, analogues aux deux premières acidités de l'acide phosphorique.

Ce fait résulte encore plus nettement de la mesure des chaleurs de neutralisation.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

J'ai déterminé les quantités de chaleur dégagées en saturant la solution acide par la *soude*, la *potasse*, l'*ammoniaque* et la *baryte*.

Les solutions ont la concentration habituelle, c'est-à-dire :

Pour l'acide monométhylphosphorique bibasique	1 mol. = 4 litres.
— les 3 premiers alcalis	1 mol. = 2 —
— la baryte	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ² = 6 —

Avec ces concentrations, la solubilité du sel neutre de baryum, quoique faible, est suffisante pour le maintenir complètement dissous.

Les résultats exprimés en grandes calories sont les suivants :

Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$

par	NaOH	KOH	AzH^3	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})^2$
1 ^{re} molécule.....	15,49	15,85	14,36	15,80
2 ^e —	14,11	14,05	12,36	14,10
3 ^e —	0,42	0,42	0,24	0,33

Les quantités de chaleur dégagées par l'addition de la première molécule alcaline sont toutes nettement plus élevées que celles dégagées par la molécule suivante.

La troisième molécule donne des nombres très faibles; la saturation est donc sensiblement achevée avec deux molécules et l'on doit en conclure que les sels neutres sont à peine dissociés dans leur solution aqueuse.

Comparons les nombres précédents avec ceux que MM. Berthelot et Louguinine ⁽¹⁾ ont donnés pour l'*acide phosphorique* :

Chaleurs de neutralisation de PO^4H^3

par	NaOH	AzH^3	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})^2$
1 ^{re} molécule :	14,7	13,5	15,0
2 ^e —	11,6	12,8	10,3
3 ^e —	7,3	6,8	5,0
4 ^e —	1,6	»	0,4

Ces derniers nombres sont nettement plus faibles que les nombres correspondants fournis par l'éther acide.

Donc lorsque l'on remplace un des atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique par le radical méthyle CH^3 , c'est l'acidité la plus faible qui disparaît; et l'acide obtenu conserve deux acidités d'inégale valeur, dont les chaleurs de

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, I, 385.

ses acides sont plus faibles que celles des deux premières acidités de l'acide phosphorique.

MONOMÉTHYLPHOSPHATES NEUTRES.

Schiff a obtenu les

Sels de baryum... $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$
 et de calcium. $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$

Lossen et Kohler celui d'argent $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{Ag}^2$.

Je décrirai le sel de baryum qui m'a servi à obtenir tous les composés monométhyliques.

Sel neutre de baryum. — La préparation a été indiquée précédemment.

On purifie en faisant une solution saturée à froid et portant à l'ébullition: il se précipite des paillettes blanches qui sechées dans l'air sec à la température ordinaire ont pour formule $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$.

La molécule d'eau s'en va à 100° assez lentement. Par la calcination il reste du pyrophosphate de baryum $\text{P}^2\text{O}^7\text{Ba}^2$.

Analyse :

Le phosphore a été dosé en calcinant la matière, dissolvant le résidu avec quelques gouttes de HCl , précipitant Ba, et enfin le phosphore par le réactif manganésien.

	Trouvé		Calculé pour $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$
$\text{P}^2\text{O}^7\text{Ba}^2$	84.85	84.94	84.53
Ba.	51.45	51.27	51.70
P.....	11.39	11.90	11.70
H^2O	6.02	5.97	6.78

Sur le sel séché à 100° (anhydre).

	Trouvé		Calculé
C.....	4,80	4,89	4,86
H.....	1,32	1,25	1,22

Ce sel est peu soluble dans l'eau et plus à froid qu'à chaud.

J'ai trouvé que 100 grammes de dissolution renferment

à 15°.....	4 ^{gr} ,83 de sel anhydre.
40°.....	1 ,42 —
70°.....	0 ,62 —

Pour le sel de baryum de l'éther éthylique, Pelouze a également trouvé une solubilité décroissante, mais à partir de 45° seulement, qui est ainsi une température de maximum de solubilité.

MONOMÉTHYLPHOSPHATES ACIDES.

Leur formule est $\text{PO}^{\text{H}}(\text{CH}^{\text{H}} \text{MH})$; ils sont neutres au méthylorange; l'emploi de ce réactif m'a rendu leur préparation facile.

Sel de Baryum. — $[\text{PO}^{\text{H}} \text{CH}^{\text{H}} \text{H}]^2 \text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$. — On met le sel neutre en suspension dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à commencement d'acidité au méthylorange. On filtre et concentre à chaud. Le sel cristallise abondamment par refroidissement.

Il renferme une molécule d'eau qui ne part complètement qu'à 120° sans décomposition du sel.

La calcination laisse un résidu de métaphosphate de baryum $(\text{PO}^{\text{H}})^2 \text{Ba}$.

Analyse :

Le phosphore est dosé comme dans le cas du sel neutre.

	Trouvé			Calcul pour $\text{PO}^+(\text{CH}_2)_4\text{H}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$
Ba.....	36.72	36.73	36.32	36.34
P.....	16.54	16.54	16.36	16.45
H ₂ O....	4.86	5.29	5.32	4.78

On a dissous 1 gramme de sel en ajoutant une solution de KOH (N) jusqu'à neutralité à la phthaléine.

		Calcul
I.	0 ^g .9700	ent exigé 10 ^g .20 10.30
II.	1 ^g .3218	— 17.40 17.24
III.	0 ^g .5180 après dessiccation à 100° et dissolution complète dans l'eau	— 5.40 5.50

La solubilité a été mesurée à différentes températures. Elle est exprimée en poids de sel contenu dans 100 grammes de dissolution.

100 gr. dissolution contiennent	Sel neutre	Sel basique
à 15°	23.4	24.2
20°	24.8	25.2
30°	25.7	26.2
45°	26.5	27.8
65°	28.6	30.6

Cette solubilité est en moyenne 30 fois plus grande que celle du sel neutre.

Elle rend facile la purification d'une assez grande quantité de matière, et la préparation d'une solution d'acide suffisamment concentrée.

Les autres sels monométalliques alcalins et alcalino terreux s'obtiennent en saturant la solution d'acide monométhylphosphorique par la base ou par son carbonate jusqu'à neutralité au méthylorange et évaporant.

La saturation doit être faite à froid, la solution d'acide se décomposant d'une façon sensible par la chaleur; il n'en est pas de même des sels, beaucoup plus stables, dont les dissolutions peuvent être concentrées à chaud.

Sel de Strontium. — $[\text{PO}^3(\text{CH}_3)_2\text{H}]^2\text{Sr} + \text{H}^2\text{O}$. — Paillettes blanches, plus solubles à chaud qu'à froid, ressemblant au composé de baryum et cristallisant comme lui avec une molécule d'eau.

L'analyse a été faite par un titrage, en déterminant la quantité d'alcali nécessaire pour transformer un poids donné du sel monométallique, neutre au méthylorange, en sel bimétallique neutre à la phthaléine.

Analyse :

Titrage en ajoutant une solution de baryte $\frac{1}{2}$ N($\text{Ba}(\text{OH})_2 = 8$ litres)

			Calculé
I.	0 ^g ,3252 matière séchée dans l'air sec ont exigé...	8 ^{cc} ,10	7,95
II.	0 ^g ,4221 — — — — —	5 ^{cc} ,35	5,38
	Perte à 110°.....	5,32 %	Calculé pour H^2O : 5,49 %

Par calcination il reste du métaphosphate de strontium $(\text{PO}_3)_2\text{Sr}$.

Trouvé : 74,45 %. — Calculé : 74,96.

Sel de calcium. — $[\text{PO}^3(\text{CH}_3)_2\text{H}]^2\text{Ca}$. — Il cristallise par refroidissement; il est plus soluble que le sel de strontium.

Analyse :

La matière maintenue à 100° subit une perte de poids négligeable.

Titration en ajoutant une solution de baryte $\frac{1}{8}$ N [$\text{Ba}(\text{OH})^2 = 8$ litres] jusqu'à neutralité à la phthaléine :

I.	0 ^{sr} ,2496	ont exigé	7 ^{cc} ,55	Calculé	7,60
II.	0 ,1965	—	5 ,95	—	6,00

Le sel de calcium est donc anhydre tandis que les sels de baryum et de strontium renferment une molécule d'eau.

Sel de Potassium. — $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{KH}$. — Par évaporation de la dissolution dans le vide sec, on obtient des cristaux anhydres, durs, non déliquescents.

Analyse :

La matière desséchée dans l'air sec à la température ambiante ne perd pas de poids à 100°.

Titration en ajoutant une solution de baryte $\frac{1}{8}$ N [$\text{Ba}(\text{OH})^2 = 8$ litres], jusqu'à neutralité à la phthaléine :

I.	0 ^{sr} ,2494	ont exigé	6 ^{cc} ,70	Calculé	6,65
II.	0 ,3975	—	10 ,30	—	10,60

Par la calcination le sel se décompose, perd de l'alcool méthylique et laisse un résidu de métaphosphate de potassium :

Trouvé : 78,47 % — Calculé : 78,66

Sel d'ammonium. — $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{AzH}^4\text{H}$. — Petits cristaux feuilletés, transparents, anhydres.

Analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{AzH}^4\text{H}$
Az.	10,45	10,93

Titration en ajoutant une solution de baryte ($\frac{1}{3}$ N) pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phthaléine :

I.	0gr3419	ont exigé	11cc,20	Calculé	10,70
II.	0, 3413	—	10 ,83	—	10,65

Les virages à la phthaléine ne sont pas très nets à cause de la présence de l'ammoniaque.

La matière analysée était légèrement acide au méthylorange; l'évaporation à froid de la dissolution provoque en effet le départ d'une petite quantité d'ammoniaque.

Si l'on chauffe le sel sec, il fond au-dessous de 100°; maintenu à 110°, il perd lentement de l'ammoniaque et de l'alcool méthylique, et laisse finalement un résidu d'acide métaphosphorique.

Sel de sodium. — $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{NaH}$. — Petits cristaux blancs, très solubles, très déliquescents. Ils sont anhydres comme les deux autres sels alcalins.

Analyse :

La matière séchée dans le vide sec ne perd sensiblement pas de poids à 100°.

Titration en ajoutant une solution de baryte ($\frac{1}{3}$ N) jusqu'à neutralité à la phthaléine :

0gr,2902	ont exigé	8cc,40	Calculé	8,65
----------	-----------	--------	---------	------

Il existe donc une série de monométhylphosphates acides parfaitement définis. Les sels alcalins sont anhydres; il en est de même du sel de calcium.

Ceux de strontium et de baryum, au contraire, sont hydratés et cristallisent avec une molécule d'eau.

Acide diméthylphosphorique.



Schiff a décrit plusieurs sels de l'acide diméthylphosphorique.

Le sel de baryum *très* soluble que j'ai obtenu dans l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool, est du diméthylphosphate de baryum impur, et, dans cet état, très difficilement cristallisable.

Lossen et Kohler, qui le préparent à partir de l'éther triméthyllique, le purifient par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

J'ai trouvé plus commode de le transformer en sel de plomb. Ce composé obtenu par Schiff sous forme de flocons amorphes, cristallise facilement; il est moins soluble dans l'eau que le sel de baryum, peut être purifié par cristallisation et se prête bien à la préparation de l'acide.

Diméthylphosphate de plomb. — $[\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2]^2\text{Pb}$. — Aiguilles incolores, plus solubles à chaud qu'à froid, anhydres.

Pour l'analyse on ne peut pas comme dans le cas des monométhylphosphates doser le phosphore après calcination; on va voir, en effet, que la calcination provoque le départ d'une partie du phosphore à l'état de combinaison volatile.

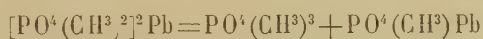
On sépare le plomb par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque; à la liqueur filtrée et concentrée, on ajoute de la potasse caustique en grand excès, on évapore à sec au creuset d'argent et on calcine.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

La matière séchée dans l'air sec à température ambiante, ne perd pas de poids à 110°.

		Calculé pour [PO ⁴ (CH ³) ²] ² Pb.
	Trouvé	
Pb.....	45,39	45,49
P.....	14,69	13,62

Le diméthylphosphate de plomb fond à 155° en un liquide incolore, mobile, restant facilement en surfusion. Si l'on continue à chauffer, vers 225° il y a décomposition, dégagement d'une matière volatile : le phosphate triméthylque PO⁴(CH³)³; et formation d'un résidu solide de monométhylphosphate de plomb.



Par calcination complète il reste du métaphosphate de plomb PO³Pb.

Poids du résidu : Trouvé 69,3 %. Calculé 64,8.

Cette réaction est identique à celle que donnent les composés diéthyliques (1).

ACTION DES RÉACTIFS COLORÉS. — TITRAGE.

La solution d'acide s'obtient du sel de plomb en précipitant par l'hydrogène sulfuré et chassant celui-ci par un courant d'air *sans chauffer*.

Cette solution est acide à la phtaléine et au méthylorange. Par addition d'une liqueur alcaline, potasse non carbonatée ou baryte, la neutralité est obtenue en même temps

(1) VÖGELI, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. LXIX, p. 186.

pour les deux réactifs. Le volume est suffisamment petit pour permettre le titrage.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

L'acide monobasique a la concentration habituelle : c'est-à-dire : 1 molécule = 2 litres.

Les alcalis ont la concentration indiquée précédemment (voir page 8).

Les résultats exprimés en grandes calories, sont les suivants :

Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$

par	NaOH	{	45,64	Moyenne : 45,58
			45,51	
	Ba(OH)^2	{	45,96	— 45,91
			45,92	

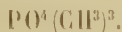
Ces nombres, aussi bien que l'action des réactifs en calories, caractérisent l'acide diméthylphosphorique comme un acide énergique.

Ils sont un peu supérieurs à ceux donnés par la saturation de la première acuité de l'acide $\text{PO}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$.

Donc, lorsque l'on remplace dans l'acide monométhylphosphorique $\text{PO}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$, un hydrogène par le radical méthyle CH_3 , c'est l'acuité la plus faible qui disparaît.

Le résultat de cette substitution est ainsi analogue à celui de la substitution du premier groupe OH dans l'acide phosphorique.

Phosphate triméthylque.



Le phosphate triméthylque a été préparé par Lossen et Kohler⁽¹⁾ par l'action du phosphate d'argent sur l'iodure de méthyle.

J'ai employé la même réaction. On ajoute peu à peu du phosphate triargentique à la quantité correspondante d'iodure de méthyle; la réaction a besoin d'être amorcée en chauffant légèrement, elle se continue ensuite d'elle-même, la masse s'échauffe et peut entrer en ébullition si l'addition de phosphate est trop rapide. On achève en chauffant une heure au réfrigérant ascendant. Puis on reprend la masse par l'éther anhydre qui dissout le phosphate méthylque, on filtre, chauffe au bain-marie pour chasser d'abord l'éther, puis l'iodure de méthyle qui n'a pas réagi. Le résidu est ensuite rectifié dans le vide et passe presque tout entier à température constante.

La réaction est à peu près intégrale et les rendements sont très bons. Dans une préparation utilisant 280 grammes de PO^4Ag^3 , la quantité théorique de $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$ étant de 88^{gr.}

On a obtenu : Produit brut non rectifié..... 82

— Partie rectifiée passant à température constante..... 62

soit en produit pur un rendement de 70 %.

Le phosphate triméthylque est un liquide incolore, d'odeur agréable, dont la densité est

à 0°.....	1,2365
15°.....	1,2495

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXI, p. 89.

Weger⁽¹⁾ donne aux mêmes températures :

$$d_0 = 1,2378$$

$$d_{15} = 1,2189$$

Il bout aux températures suivantes : •

85°	sous une pression de	24 ^{mm}	de mercure
97°	—	36	—
110°	—	60	—
125°	—	100	—
150°	—	240	—
165°	—	372	—
180°	—	572	—
192°	—	762	—

Weger donne 197° comme point d'ébullition à la pression ordinaire.

Analyse :

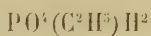
	Trouvé		Calculé pour $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$
C.	25,20	25,23	25,71
H.	6,37	6,69	6,43

⁽¹⁾ *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCLXII, p. 191.

II

ÉTHERS ÉTHYLIQUES

Acide monoéthylphosphorique.



On le retire de son sel de baryum.

Pelouze préparait celui-ci en laissant en contact poids égaux d'alcool et d'acide phosphorique sirupeux.

Lossen et Kohler⁽¹⁾ emploient l'anhydride phosphorique qu'ils placent dans une allonge au-dessus d'un ballon plein d'alcool et chauffé; les vapeurs d'alcool dissolvent l'anhydride, sont condensées dans un réfrigérant et retombent dans le ballon.

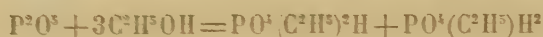
J'ai également eu recours à l'action de l'anhydride sur l'alcool à 96° et j'ai opéré exactement comme je l'ai indiqué précédemment pour l'alcool méthylique, c'est-à-dire en modérant l'action très énergique par addition préalable d'éther absolu. On ajoute ensuite de l'eau, puis, à chaud, du carbonate de baryum et de la baryte jusqu'à neutralité à la phtaléine. L'épuisement de la matière se fait avec de l'eau tiède (environ 30°), on filtre et on laisse cristalliser par refroidissement. Le monoéthylphosphate de baryum en solution aqueuse, ne se comporte pas, en effet, comme le composé méthylique (page 11). Il est notablement plus soluble (environ 6^{gr},6 de sel anhydre dans 100^{gr} d'eau à

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCLXII, p. 195.

(46) et présente un maximum de solubilité entre 40 et 50° (Pelouze).

Après concentration, les eaux mères renferment en grande quantité un sel très soluble, le sel de baryum de l'acide diéthylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{H}$.

Les rendements sont bons, analogues à ceux de l'éther méthylique. Une préparation portant sur 400 grammes d'anhydride phosphorique a donné environ 700 grammes de sel de baryum hydrate cristallisé, soit, pour la réaction



un rendement de 67 %.

Le *monoéthylphosphate de baryum* est purifié par cristallisation, en laissant refroidir une dissolution saturée vers 45°; il se dépose en lamelles hexagonales aplaties, souvent très allongées, renfermant 6 molécules d'eau.

Sa pureté a été vérifiée par l'analyse.

Analyse :

Le sel perit 6 H^2O lentement dans le vide sec à la température ambiante, rapidement à 100°.

Calcine, il laisse un résidu de pyrophosphore $\text{P}^2\text{O}^5\text{Ba}^2$ dans lequel on dose le phosphore.

	Trouvé		Calculé pour $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$
Ba.....	37.16	37.10	37.13
P.....	8.62	8.56	8.40
$\text{P}^2\text{O}^5\text{Ba}^2$	61.25	61.02	60.70
H^2O	28.98	28.60	29.26

Ce sel de baryum traité par la quantité correspondante d'acide sulfurique fournit une dissolution d'acide monoéthylphosphorique pur.

ACTION DES RÉACTIFS COLORÉS. — TITRAGE.

La solution d'acide monoéthylphosphorique se comporte comme celle du composé monométhylque. La neutralité au méthylorange correspond à la saturation du premier hydrogène acide ; la neutralité à la phtaléine, à la saturation du second.

20 ^{cc} d'une solution d'acide $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}^2$ ont exigé	
pour la neutralité au méthylorange . . .	10 ^{cc} ,25 Na OH ($\frac{1}{3}\text{N}$)
— à la phtaléine	20 ,55 —

Le titrage peut se faire avec l'un quelconque des deux réactifs colorés, et les virages sont nets.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

Les concentrations employées sont les mêmes que pour l'acide monométhylphosphorique.

Les résultats exprimés en grandes calories sont les suivants :

Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}^2$

par	NaOH	KOH	AzH ³	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})^2$
1 ^{re} molécule	15,59	15,73	14,44	16,30
2 ^e —	13,80	13,61	12,03	13,88
3 ^e —	0,86	0,85	0,53	0,18

Ces nombres sont très voisins de ceux fournis par l'acide monométhylphosphorique et l'on en tire les mêmes conclusions :

Le remplacement d'un hydrogène de l'acide phosphorique par un groupe éthyle fait disparaître l'acidité la plus faible ;

et l'acide obtenu $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{H}^2$ possède deux fonctions acides d'inégale valeur, caractérisées par des chaleurs de saturation supérieures à celle des acidités correspondantes de PO^4H^3 .

MONOÉTHYLPHOSPHATES NEUTRES.

Pelouze (mémoire cité) a décrit, sans les analyser, les sels de *potassium* et de *sodium* (déliquescents), de *calcium* (cristallisant avec $2\text{H}^2\text{O}$), de *strontium* et d'*argent*.

Il a analysé le sel de *plomb* (anhydre) et le sel de *baryum* cristallisant avec $6\text{H}^2\text{O}$ soit en refroidissant, soit en portant à l'ébullition la solution saturée vers 50° .

Plus tard, Church ⁽¹⁾ a préparé à l'état cristallisé les sels de *plomb*, d'*argent* $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{Ag}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et sous forme de précipités amorphes ou gélatineux les sels de *fer*, d'*aluminium*, d'*uranium* et des sels doubles de ces métaux.

Je signalerai l'existence d'un sel de potassium à 4 molécules d'eau.

Sel de potassium. — $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{K}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux incolores déliquescents: séchés sur une plaque poreuse, ils renferment $4\text{H}^2\text{O}$ qu'ils perdent incomplètement dans l'air sec à la température ambiante et complètement dans le vide sec à 100° .

Au-dessous de 100° ils se décomposent en laissant un résidu de pyrophosphate de potassium $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2$.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{K}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$
H^2O	25,58	26,27
$\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^2$. .	60,27	60,22

(¹) *Proceedings of the Royal Society*, t. XIII, p. 520.

MONOÉTHYLPHOSPHATES ACIDES.

Leur formule est $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{MH}$; ils sont neutres au méthylorange et en général plus solubles que les sels neutres correspondants. On les obtient en saturant l'acide par la base jusqu'à neutralité au méthylorange et faisant cristalliser.

Sel de sodium. — $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{NaH}$. — L'évaporation de la dissolution dans le vide sec à la température ambiante, donne de très petits cristaux incolores, très déliquescents, anhydres.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{NaH}$
P.....	20,31	20,94

Titrage de l'acidité libre en ajoutant une solution de soude (1 l. = 0^m^l,493) jusqu'à neutralité à la phtaléine :

I.	0 ^{gr} ,5372	ont exigé	7 ^{cc} ,40	Calculé	7,35
II.....	0 ,6293	—	10 ,15	—	10,15

Ce sel, chauffé au rouge sombre, perd de l'alcool vers 300° et laisse une masse fondue, vitreuse, de métaphosphate de sodium PO^3Na .

Poids du résidu : 67,77 %. — Calculé : 68,91.

Sel de potassium. — $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{KH}$. — L'évaporation de la solution dans le vide sec laisse une masse solide, blanche, cristallisée, rétablissant la lumière polarisée, déliquescente. Séchés sur une plaque poreuse dans l'air sec, les cristaux sont anhydres.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{KH}$
P.....	19,35	18,90

Titration en ajoutant une solution de soude (1 litre = 0^{mml},493) jusqu'à neutralité à la phthaléine :

I.	0gr,5481	ont exigé	6cc,80	Calculé	6,75
II.	2 ,0804	—	30 ,95	—	31,05

L'action de la chaleur est la même que sur le sel précédent.

Sel d'ammonium. — $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{AzH}^4.\text{H}$. — Petits cristaux feuilletés, onctueux au toucher, peu déliquescents, anhydres.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{AzH}^4.\text{H}$
Az.....	9,62	9,86

Titration en ajoutant de la baryte ($\frac{1}{8}\text{N}$) jusqu'à neutralité à la phthaléine.

0gr,4585 ont exigé 26cc,25. — Calculé 25,80

Le virage manque de netteté.

Chauffée vers 300°, la matière se décompose, perd de l'alcool et de l'ammoniaque et laisse un résidu d'acide métaphosphorique.

Sel de baryum. — $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{H}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$. — A la dissolution du sel neutre on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à neutralité au méthylorange, on concentre à chaud et on fait cristalliser par refroidissement.

Paillettes blanches qui, séchées dans l'air sec, renferment une molécule d'eau de cristallisation. Celle-ci se dégage à 100°.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$
H^2O	4,71	»	4,44
Ba	33,77	33,57	33,83
P	15,55	15,66	15,31

Titrage de l'acidité libre en ajoutant une solution de baryte ($\frac{1}{8}\text{N}$) jusqu'à neutralité à la phtaléine :

I. 0 ^{gr} ,3017	matière séchée à 100°	ont exigé	6 ^{cc} ,20	Calculé	6,25
II. 0 ,6764	—	—	13 ,90	—	13,98

La calcination laisse un résidu de métaphosphate de baryum $(\text{PO}^3)^2\text{Ba}$.

Poids du résidu : 72,74 %. — Calculé : 72,84

Ce sel ressemble au composé correspondant de l'alcool méthylique, il a même formule mais est un peu plus soluble.

100 gr. de dissolution renferment	Sel anhydre	Sel hydraté
à 15°	27 ^{gr} ,7	29 ^{gr} ,0
40°	28 ,75	30 ,1
76°	31 ,35	32 ,8

Sel de strontium. — $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Sr}$. — Paillettes cristallisées. Ce sel est anhydre tandis que le composé méthylique correspondant cristallise avec une molécule d'eau.

Analyse :

La matière desséchée à la température ambiante ne perd pas de poids quand on la maintient 8 heures à 115°.

Titrage avec la baryte ($\frac{1}{8}\text{N}$) jusqu'à neutralité à la phtaléine.

0^{gr},1214 ont exigé 2^{cc},80. — Calculé 2,87

Sel de calcium. — $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Ca}$. — Petits cristaux moins solubles que le composé barytique. Séchés dans l'air ils sont anhydres.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Ca}$
Ca.....	14,59	14,09	13,79
P.....	20,59	»	21,37

Titrage en ajoutant une solution de baryte ($\frac{1}{10}\text{N}$) jusqu'à neutralité à la phthaléine :

I.	0 ^{gr} ,3694	ont exigé	5 ^{cc} ,45	Calculé 5 ^{cc} ,45
II.	0,6824	—	9,40	— 9,55

L'acide monoéthylphosphorique donne donc une série de sels acides $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_n\text{MH}$, parfaitement définis. Les sels alcalins sont anhydres; il en est de même des sels de calcium et de strontium.

Celui de baryum au contraire, cristallise avec une molécule d'eau.

Ces différents sels calcinés laissent un résidu de métaphosphate.

Ils présentent une grande analogie de propriétés et de formule avec les sels acides de l'éther méthylique.

Toutefois dans le cas de l'éther méthylique, le strontium se comporte comme le baryum, son sel est hydraté; avec l'éther éthylique, il se comporte comme le calcium, son sel est anhydre.

Acide diéthylphosphorique.



Cet acide a été obtenu d'abord par Vogeli⁽¹⁾, par l'action de P^2O^5 sur l'alcool. Il a décrit le sel de *plomb*, anhydre, cristallisant facilement par refroidissement de sa solution aqueuse en petites aiguilles; le sel de *baryum* non analysé, cristallisant de sa solution dans un mélange d'alcool et d'éther; les sels de *calcium*, de *magnésium* et de *nickel*.

Ces différents sels sont décomposés par la chaleur en phosphate triéthylique et monoéthylphosphate. Ce mode de décomposition est semblable à celui que j'ai indiqué pour le diméthylphosphate de plomb.

Lossen et Kolher⁽²⁾ saponifient l'éther triéthylique par la baryte; ils ont préparé le diéthylphosphate d'*argent* en cristaux anhydres.

L'acide dont je me suis servi a été obtenu, en même temps que l'éther monoéthylique, par l'action de P^2O^5 sur l'alcool.

Après dépôt du monoéthylphosphate de baryum, les eaux mères renferment en grande quantité du diéthylphosphate. Ce sel est moins soluble et plus facilement cristallisable que le composé méthylique correspondant. Les eaux mères abandonnées à l'évaporation spontanée laissent déposer de grands cristaux prismatiques ayant plusieurs centimètres de longueur, de diéthylphosphate de baryum anhydre $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2\text{Ba}$.

A la fin, la cristallisation se fait plus difficilement. On transforme en sel de plomb facilement cristallisable. Ces

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 186.

(2) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCLXII, p. 195.

deux produits sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

Leur pureté a été vérifiée par l'analyse.

Analyse du sel de *baryum*.

La matière séchée dans l'air sec ne perd pas de poids à 100°.

	Trouvé			Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2\text{Ba}$
Ba.....	30,89	30,86	30,82	30,92
C.....	20,69	21,33		21,67
H.....	4,81	4,91		4,51

Analyse du sel de *plomb*.

La matière séchée dans l'air sec ne perd pas de poids à 100°.

	Trouvé		Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2\text{Pb}$
Pb.....	40,28	40,84	40,35
C.....		3,56	3,90
H.....		18,04	18,71

J'ai préparé également du diéthylphosphate de plomb en saponifiant l'éther triéthylique par la baryte et transformant en sel de plomb.

ACTION DES RÉACTIFS COLORÉS. — TITRAGE.

La solution d'acide a été préparée au moyen des deux produits précédents, en évitant de chauffer.

Elle est acide au méthylorange et à la phthaléine et se

neutralise en même temps pour ces deux réactifs. Tous deux permettent donc le titrage, soit avec la potasse ou la soude, soit avec la baryte.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

J'ai employé les mêmes concentrations que précédemment, c'est-à-dire :

Pour l'acide $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$	1 molécule = 2 litres.
Pour les alcalis.....	1 — = 2 —
Pour la baryte.....	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ² = 6 —

Les résultats exprimés en grandes calories sont les suivants :

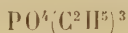
Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$		
par Na OH.....		16,35
KOH.....		16,57
$\frac{1}{2}$ Ba(OH) ²	I.	16,78
	II.	16,68
	III.	16,81
		} moyenne 16,76

Les expériences I et II avec la baryte ont été faites avec un acide retiré du sel de baryum. L'expérience III et les deux saturations par la soude et la potasse avec un acide retiré du sel de plomb.

Ces nombres sont plus grands que ceux donnés par la saturation de la première acidité de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}^2$. Donc, comme dans les composés méthyliques *l'introduction dans ce dernier acide d'un nouveau groupe C^2H^5 , fait disparaître l'acidité la plus faible.*

Si l'on compare les nombres précédents à ceux que donne l'acide diméthylphosphorique on voit qu'ils sont supérieurs d'environ 0^{Cal.},8.

Phosphate triéthylique.

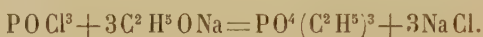


Le phosphate triéthylique a été obtenu par Vogeli en décomposant le diéthylphosphate de plomb par la chaleur;

Par Carius ⁽¹⁾ en ajoutant de l'alcool absolu à de l'éther renfermant un excès de P^2O^6 ; il se fait en même temps l'éther diéthylique;

Par P. de Clermont ⁽²⁾ en chauffant l'iodure d'éthyle et le phosphate d'argent;

Par Limpricht ⁽³⁾ en faisant arriver du chlorure de phosphore dans l'alcool sodé. Il se fait :



Cette dernière réaction est très vive; j'ai montré ⁽⁴⁾ qu'elle est intégrale et peut être utilisée en calorimétrie; toutefois elle ne se prête pas à la préparation facile d'une notable quantité de matière.

Le procédé qui m'a paru le plus commode est celui de P. de Clermont.

J'opère comme pour le phosphate triméthylrique en ajoutant par petites portions le phosphate d'argent à l'iodure d'éthyle. La réaction doit être amorcée en chauffant légèrement; elle continue ensuite d'elle-même.

Si l'iodure d'éthyle est en excès, le phosphate d'argent est complètement transformé en iodure.

Les rendements sont bons : une préparation portant sur

⁽¹⁾ *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XXXVII, p. 121.

⁽²⁾ *Comptes Rendus*, t. XXXIX, p. 338.

⁽³⁾ *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 347.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XV, p. 932 (1896).

140 grammes de phosphate d'argent a donné un produit distillé, ayant passé à température constante, pesant 42 grammes. La quantité théorique étant 61 grammes, le rendement en produit pur est de 70 %.

Le phosphate triéthylique est un liquide incolore, d'odeur agréable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Limpricht donne pour valeur de la *densité*

à 12° 1,072

J'ai trouvé :

Densité à	0°	1,0929
	12°5	1,0785
	55°	1,0214
	85°	1,0044

soit pour valeur moyenne du *coefficient de dilatation*

entre 0° et 80° 0.00112

Le phosphate triéthylique bout aux températures suivantes :

103°	sous une pression de	25 ^{mm}	de mercure.
123°	—	50	—
146°	—	112	—
161°	—	188	—
190°	—	445	—
211°5	—	775	—

Limpricht donne 215° pour la température d'ébullition à pression ordinaire.

Analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PO}^1(\text{C}^2\text{H}^3)^3$
C.....	39,13	39,56
H.....	8,60	8,24

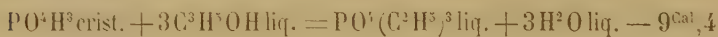
J'ai déterminé la *chaleur de formation* du phosphate triéthylique à partir de l'acide phosphorique et de l'alcool ⁽¹⁾.

Il n'était pas possible d'employer les méthodes indiquées jusqu'ici pour la détermination des chaleurs d'éthérification : l'éthérification directe de l'acide phosphorique cristallisé par l'alcool est lente et conduit seulement à l'éther mono-alcoolique; la saponification de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ ne détache assez facilement qu'un des groupes alcooliques; et ici encore d'ailleurs la réaction est trop lente.

Restait l'action du chlorure d'acide correspondant, c'est-à-dire de l'oxychlorure de phosphore, sur l'alcool; mais précisément à cause de la nature polybasique de l'acide phosphorique, cette réaction est complexe et donne, en même temps que l'éther neutre, les chlorures acides des éthers mono et di alcooliques.

J'ai obtenu, au contraire, un résultat très net en faisant agir le *chlorure d'acide sur l'alcool sodé* en solution alcoolique. Ce procédé, non encore utilisé pour la détermination d'une chaleur d'éthérification, paraît susceptible de généralisation et d'un emploi particulièrement utile lorsque l'éthérification et la saponification directes et à peu près complètes seront impossibles, et lorsque le chlorure d'acide réagira sur l'alcool, ou bien trop lentement, ou d'une façon trop complexe.

Le résultat des mesures faites sur le phosphate triéthylique est le suivant :



L'absorption de chaleur pour un seul radical C^2H^5 est en moyenne $3^{\text{Cal}},1$; nombre qui se rapproche de ceux obtenus dans la formation des éthers organiques. L'acétate d'éthyle par exemple, est formé à partir de l'acide et de l'alcool avec une absorption de chaleur égale à $2^{\text{Cal}},0$.

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XV, p. 932 (1896).

III

ÉTHERS ALLYLIQUES

D'une façon générale les éthers phosphoriques de l'alcool allylique se comportent sensiblement comme ceux des alcools méthylique et éthylique.

Toutefois, ils se décomposent plus facilement et les préparations sont souvent plus pénibles.

L'acide phosphorique cristallisé PO^4H^3 réagit sur l'alcool allylique; il s'y dissout avec dégagement de chaleur. En laissant en contact pendant quelques heures à 100° , la masse se colore en brun et l'on peut en retirer à l'état de sel de baryum une très petite quantité d'éther monoallylique $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$, ne contenant que $\frac{1}{30}$ de la quantité de phosphore employé.

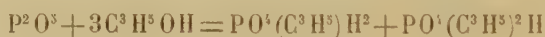
J'ai obtenu au contraire d'excellents rendements en remplaçant l'acide par son anhydride P^2O^5 , et en opérant comme je l'ai fait pour les alcools précédents.

L'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool allylique, même dilué dans son volume d'éther absolu, est très vive, plus vive qu'avec les alcools méthylique et éthylique; et l'on ne peut éviter que la matière ne se colore en brun.

Après 24 heures de contact on reprend par l'eau; on obtient deux couches : la couche supérieure, éthérée, fortement colorée, paraît renfermer en très petite quantité du phosphate triallylique; la couche inférieure aqueuse est saturée par le carbonate de baryum, puis par la baryte jusqu'à neutralité à la phtaléine. On épuise à l'eau *froide*

et l'on évapore à chaud; il se dépose des paillettes cristallines de monoallylphosphate de baryum $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba}$, moins soluble à chaud qu'à froid. Les eaux mères, après concentration suffisante, se prennent par refroidissement en une masse gélatineuse, jaunâtre; c'est le diallylphosphate de baryum $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^2\text{Ba}$, impur, et dans cet état difficilement cristallisable.

L'action de l'anhydride phosphorique se produit donc principalement suivant l'équation :



Les rendements sont très bons.

Une préparation portant sur 207 grammes d'anhydride phosphorique a donné en produits bruts les quantités suivantes :

Monoallylphosphate.....	372 grammes.	—	Rendement : 94 %
Diallylphosphate.....	485	—	50 %

Le rendement est plus élevé qu'avec les alcools méthylique et éthylique. Cela tient à ce que l'alcool allylique employé était anhydre; il n'en était pas de même des deux autres alcools.

Acide monoallylphosphorique.



L'acide monoallylphosphorique s'obtient en dissolution en partant de son sel dibarytique purifié par cristallisation à chaud.

Cette dissolution évaporée dans le vide sec, à la température ambiante pour éviter une décomposition trop rapide,

laisse un résidu sirupeux, légèrement coloré, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; je n'ai pu le faire cristalliser.

Pendant l'évaporation à froid il y a déjà un commencement de décomposition, et le résidu sirupeux précipite par le réactif magnésien, ce que ne faisait pas la solution primitive.

ACTION DES RÉACTIFS COLORÉS. — TITRAGE.

La dissolution d'acide allylphosphorique est acide au méthylorange et à la phtaléine.

La neutralité au méthylorange est obtenue par l'addition d'une molécule d'alcali.

La neutralité à la phtaléine par l'addition de deux molécules.

I	35 ^{cc} d'une solution de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{H}^2$ ont exigé pour		
	la neutralité au méthylorange . . .	17 ^{cc} ,45 de KOH ($\frac{1}{2}\text{N}$)	
	— à la phtaléine	34 ^{cc} ,95	—
II	5 ^{cc} de la même solution ont exigé pour		
	la neutralité au méthylorange . . .	10 ^{cc} ,00 de Ba (OH) ² ($\frac{1}{8}\text{N}$)	
	— à la phtaléine	20 ^{cc} ,05	—

Le titrage peut se faire avec l'un quelconque de ces deux réactifs.

Ces résultats concordent avec ceux que m'a donnés l'étude calorimétrique.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

Les concentrations sont celles que j'ai indiquées précédemment (voir page 8). J'ai trouvé les résultats suivants exprimés en grandes calories :

Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$

par	NaOH	AzH^3	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})^2$
1 ^{re} molécule....	15,56	14,24	15,90
2 ^e —	14,00	12,57	14,00
3 ^e —	0,37	0,46	0,24

L'examen de ce tableau montre que la première molécule alcaline dégage plus de chaleur que la seconde. *L'acide monoallylphosphorique est ainsi un acide bibasique, dont les deux acidités sont de valeur inégale.*

Ces dégagements de chaleur sont supérieurs à ceux que donnent l'acide phosphorique; par conséquent le *remplacement d'un des atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique par le groupe allyle C^3H^5 fait disparaître l'acidité la plus faible.*

Ces résultats sont les mêmes que ceux trouvés précédemment pour les éthers méthylique et éthylique.

Comparons les dégagements de chaleur donnés par ces différents éthers.

	$\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$	$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}^2$	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$
$\text{NaOH} \dots\dots \left\{ \right.$	15,49 14,11	15,59 13,80	15,56 14,00
$\text{KOH} \dots\dots \left\{ \right.$	15,85 14,05	15,73 13,61	» »
$\text{AzH}^3 \dots\dots \left\{ \right.$	14,36 12,36	14,44 12,03	14,24 12,57
$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})^2 \dots \left\{ \right.$	15,80 14,40	16,30 13,88	15,90 14,00

Les nombres placés sur une même ligne horizontale sont très voisins, surtout ceux que donnent le dérivé méthy-

lique et le dérivé allylique; la différence entre ces deux derniers reste de l'ordre des erreurs d'expérience.

Donc, au point de vue des chaleurs de neutralisation, les éthers acides



se comportent sensiblement de la même manière lorsque

R est un des trois radicaux $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array} \right.$

La nature du radical substitué dans l'acide phosphorique n'influe pas sur la valeur des fonctions acides de l'éther formé.

L'éthérification fait toujours disparaître l'acidité la plus faible et laisse subsister deux acidités, d'inégale valeur⁽¹⁾.

MONOALLYLPHOSPHATES NEUTRES.

L'acide monoallylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$, dont je viens de caractériser les deux acidités, donne deux séries de sels.

J'ai obtenu les sels alcalins neutres $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{M}^2$, en saturant une solution d'acide par la base alcaline jusqu'à neutralité à la phtaléine, et évaporant dans le vide sec à la température ambiante.

(1) Dans un travail récent (*Comptes-Rendus*, 16 décembre 1897), MM. Imbert, Asdruc et Belugou ont montré que l'acide *glycérophosphorique*, $\text{PO}^4[\text{C}^3\text{H}_5(\text{OH})^2]\text{H}^2$, se comporte comme les acides précédents vis-à-vis des réactifs colorés, et au point de vue de la neutralisation par les bases.

La saturation par la-potasse dégage les quantités de chaleur suivantes :

1 ^{re} molécule	KOH.....	15,9
2 ^e	— —	13,9
3 ^e	— —	0,4

nombre très voisins de ceux donnés par les acides méthyl et éthylphosphoriques.

La présence dans le radical introduit, de plusieurs groupes OH, ne modifie donc pas les conclusions précédentes.

Sel de sodium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Na}^2$. — Sa solution évaporée laisse un liquide sirupeux qui, lentement, se prend en une masse solide, blanche, cristallisée, fortement déliquescente.

La matière maintenue longtemps dans le vide sec est anhydre; elle reste cristallisée.

Pour l'analyser, j'ai déterminé le volume d'acide titré nécessaire pour obtenir la neutralité au méthylorange, et dosé le phosphore après calcination.

Analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Na}^2$
P.....	17,34	17,03

Titrage en ajoutant SO^4H^2 (1 litre = 0^{mol},2515) jusqu'à neutralité au méthylorange :

0^{gr},2364 ont exigé 2^{cc},50. — Calculé : 2,55

Sel de potassium. — Sirop très déliquescent que je n'ai pu faire cristalliser.

Sel d'ammonium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)(\text{AzH}^4)^2$. — Masse cristallisée très déliquescente, fondant vers 75°, sans perte de poids, en un liquide sirupeux, se surfondant facilement et cristallisant par solidification. Ce sel est anhydre :

Analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)(\text{AzH}^4)^2$
P.....	17,82	18,02

Maintenue longtemps à 100°, la matière subit un commencement de décomposition et perd de l'ammoniaque.

Sel de baryum. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba}$. — C'est le sel qui m'a servi de point de départ pour la préparation de l'acide et de ses différents sels. J'ai indiqué plus haut sa préparation.

On le purifie en portant à l'ébullition sa solution saturée à froid; la matière moins soluble à chaud qu'à froid se dépose en très petits cristaux anhydres.

Rappelons que dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la température de l'ébullition, le composé méthylique $\text{PO}^4(\text{CH}_3)\text{Ba}$, cristallise avec $1\text{H}^2\text{O}$ et le composé éthylique avec $6\text{H}^2\text{O}$. Les trois éthers se comportent donc d'une façon différente.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba}$
Ba.....	49,68	49,80	50,18
P.....	11,22	11,26	11,35
C.....	12,68		13,18
H.....	2,08		1,83

La calcination laisse un résidu de pyrophosphate de baryum.

Trouvé : 82,34 %. — Calculé : 82,05

Le monoallylphosphate de baryum est assez soluble dans l'eau froide, beaucoup moins dans l'eau chaude.

100 grammes de dissolution renferment en sel anhydre :

à 15°.....	12,0 grammes.
23°.....	10,4 —
37°.....	7,3 —
54°.....	5,0 —
65°.....	3,6 —
72°.....	2,9 —
79°.....	2,1 —

La solubilité est constamment décroissante de 15° jusqu'à 80°; il n'y a pas de maximum de solubilité.

La dissolution maintenue longtemps au voisinage de l'ébullition se trouble d'une façon sensible par suite d'un commencement de décomposition; il se forme un peu de phosphate de baryum insoluble, et d'alcool allylique reconnaissable à son odeur.

Si on laisse la dissolution s'évaporer à la température ambiante, en général elle laisse déposer de très petits cristaux anhydres, identiques à ceux qui se forment à chaud.

Toutefois j'ai obtenu dans quelques cas un *hydrate* à 5 molécules d'eau $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$ cristallisant en grandes lamelles plates transparentes, de forme hexagonale, paraissant appartenir au système orthorhombique.

Cet hydrate est très efflorescent; il se ternit rapidement dans l'air sec à la température ambiante et même en présence d'eau dès que la température dépasse 30°; il perd alors toute son eau de cristallisation.

Cette facile efflorescence rend peu précis le dosage de l'eau de cristallisation.

		Calculé
	Trouvé	pour
		$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$
$\text{H}^2\text{O} \dots$	25,10 %	24,79 %

Les monoallylphosphates neutres autres que les alcalins sont, pour la plupart, moins solubles dans l'eau que le sel de baryum. On pourra donc les obtenir par double décomposition en solution suffisamment concentrée.

Sel de strontium. — Petits cristaux se déposant très lentement en solution étendue; ils sont solubles dans un grand excès d'eau.

Sel de calcium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$. — Précipité microcristallin moins soluble que le précédent, renfermant une molécule d'eau qui ne part pas à 100° .

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$
Ca	20,34	20,62

La matière séchée dans l'air sec à la température ambiante ne perd pas de poids à 100° .

Les sels de *zinc*, de *manganèse*, de *cuivre*, très peu solubles, sont des précipités amorphes si l'on opère en liqueur concentrée; en liqueur étendue, au contraire, la précipitation est lente et donne un produit cristallisé.

Il en est de même du sel de *plomb* qui est l'allylphosphate le moins soluble dans l'eau.

Sel d'argent. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ag}^2$. — Si l'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent, à une solution concentrée d'allylphosphate de baryum, il se forme un précipité noircissant rapidement. Cette décomposition est due à la présence dans l'allylphosphate d'une impureté réductrice en très petite quantité; si en effet on laisse reposer, et si l'on continue après filtration l'addition progressive d'azotate, cette décomposition ne se produit plus. Chaque goutte de la solution argentique provoque la formation immédiate d'un abondant précipité blanc amorphe qui se redissout par l'agitation, et la liqueur abandonnée à elle-même laisse ensuite déposer lentement des petits cristaux brillants, légèrement altérables à la lumière, solubles dans l'ammoniaque. La matière séchée à 100° reste cristallisée; elle est anhydre.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ag}^2$
P.....	8,38	8,81
Ag.....	60,88	61,36

Les sels neutres précédents peu solubles dans l'eau, sont facilement solubles dans les acides étendus en donnant des sels acides.

MONOALLYLPHOSPHATES ACIDES.

J'ai préparé les monoallylphosphates acides alcalins et alcalino-terreux, en saturant une solution d'acide allylphosphorique par la base jusqu'à neutralité au méthylorange, et en évaporant dans le vide sec.

Sel de potassium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{KH}$. — L'évaporation de la solution laisse une masse sirupeuse qui se prend lentement en cristaux anhydres, très déliquescents.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{KH}$
P.....	17,49	17,61

Titrage en ajoutant une solution de KOH ($0^{\text{mol}}, 1074 = 1$ litre) jusqu'à neutralité au méthylorange :

0^{gr},3208 ont exigé 16^{cc},40. — Calculé : 16,95

Sel de sodium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{NaH}$. — Masse cristalline blanche, déliquescente, anhydre.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{NaH}$
P.....	19,37	19,38

Titration en ajoutant une solution de KOH ($0^{\text{mol}}, 1074 = 1$ litre) jusqu'à neutralité à la phtaléine :

$0^{\text{gr}}, 3630$ ont exigé $20^{\text{cc}}, 40$. — Calculé : 21,10

Sel d'ammonium. — $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{AzH}^4.\text{H}$. — Lamelles cristallines, onctueuses au toucher, fusibles à 93° en un liquide sirupeux cristallisant par refroidissement, peu déliquescentes. Séché dans l'air sec, ce sel est anhydre :

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{AzH}^4\text{H}$
P.....	19,81	20,00

Titration en ajoutant une solution de potasse ($0^{\text{mol}}, 1074 = 1$ litre) jusqu'à neutralité à la phtaléine :

I.....	$0^{\text{gr}}, 1222$	ont exigé	$7^{\text{cc}}, 65$	Calculé	7,35
II.....	$0, 1402$	—	8,85	—	8,40

Les trois sels acides précédents sont beaucoup moins déliquescents que les sels neutres correspondants.

Sel de baryum. — $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution du sel neutre jusqu'à neutralité au méthylorange.

La solution filtrée, concentrée à une douce chaleur, laisse déposer par refroidissement un amas de petits cristaux blancs, brillants, plus solubles dans l'eau que le sel dibarytique.

Le sel séché dans l'air sec, renferme une molécule d'eau qu'il perd à 100°.

Analyse :

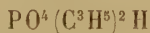
	Trouvé	Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$
Ba.....	31,48	31,93
P	14,30	14,45
H ² O.....	5,39	4,20

Ces différents sels acides laissent par la calcination un résidu de métaphosphate.

Je ferai remarquer l'analogie de ces sels acides avec ceux des éthers méthylique et éthylique. Les sels alcalins sont tous anhydres. Les sels de baryum ont même formule $[\text{PO}^4\text{RH}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$, sont plus solubles que le sel neutre et plus solubles à chaud qu'à froid.

Cette analogie ne se retrouve pas aussi complète dans les sels bimétalliques. J'ai montré, en particulier, que les trois sels neutres de baryum PO^4RBa diffèrent par leur solubilité et par leur eau de cristallisation.

Acide diallylphosphorique.



J'ai montré que l'acide diallylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$ se produit en quantité notable dans l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool allylique. Il reste dans les eaux mères à l'état de sel de baryum très soluble; ces eaux mères suffisamment concentrées à chaud, et débarrassées ainsi du monoallylphosphate, se prennent par refroidisse-

ment en une masse gélatineuse, qu'on ne peut faire nettement cristalliser. Comme pour l'éther diméthylique, j'ai transformé ce sel en sel de *plomb* facile à purifier par cristallisation.

J'ai obtenu également l'acide diallylphosphorique en saponifiant l'éther neutre $\text{PO}^+(\text{C}^3\text{H}^5)^3$. La préparation de ce dernier éther sera indiquée plus loin; sa purification par distillation est difficile; mais elle est inutile si on veut le transformer en éther diallylique.

Dans l'espoir d'obtenir directement le diallylphosphate de plomb, j'ai essayé, sans succès, la saponification du phosphate triallylique par l'oxyde de plomb précipité: après plusieurs heures d'ébullition le phosphate reste inaltéré.

J'ai saponifié par la baryte: dans un ballon, on chauffe à 100° une molécule de phosphate triallylique impur (renfermant un peu d'iodure d'allyle) après addition d'eau et d'une demi-molécule de baryte cristallisée. Par suite de l'insolubilité du phosphate triallylique dans l'eau, la décomposition est beaucoup plus lente qu'avec les composés méthylique et éthylique. Après 5 ou 6 heures d'ébullition elle est terminée; l'éther neutre s'est dissous à l'état de diallylphosphate de baryum; il reste souvent quelques globules d'une matière insoluble, jaune, pâteuse, se concrétant par refroidissement.

La solution barytique est transformée en sel de plomb que l'on fait cristalliser. Le produit ainsi obtenu renferme un peu d'iodure de plomb provenant de l'iodure d'allyle; on l'en débarrasse facilement en traitant par l'eau froide qui dissout à peine l'iodure de plomb.

L'acide diallylphosphorique en solution est obtenu à partir de son sel de plomb; on traite par l'hydrogène sulfuré dont on chasse l'excès par un courant d'air. Il importe essentiellement d'opérer à la température ambiante, l'acide étant rapidement décomposé à chaud.

Par évaporation dans le vide sec à la température ambiante, l'acide reste sous forme d'un liquide sirupeux inscristallisable. Cette évaporation suffit pour produire un commencement de décomposition, et la transformation de $\frac{1}{12}$ environ de la substance en éther monoallylique.

La solution d'acide diallylphosphorique est acide au méthylorange et à la phthaléine et peut être titrée avec l'un de ces deux réactifs : l'addition d'une molécule d'alcali produit la neutralité aux deux réactifs.

CHALEURS DE NEUTRALISATION.

L'acide employé avait une concentration moitié de la concentration habituelle :

1 molécule...	$\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$	$= 4$ litres
1 — ...	Na OH	$= 2$ —
$1/2$ — ...	$\text{Ba}(\text{OH})^2$	$= 6$ —

Les résultats exprimés en grandes calories sont les suivants :

Chaleurs de neutralisation de $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$		
par	Na OH	15,12
	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})^2$	15,58

Ces nombres sont voisins de ceux donnés par la saturation de la première acidité de l'acide $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$ (13,56 et 13,90).

Donc *en introduisant dans ce dernier acide un nouveau groupe C^3H^5 , c'est l'acidité la plus faible qui disparaît.*

Ce résultat est le même que celui déjà trouvé pour les éthers méthylique et éthylique.

Il est donc général pour les éthers phosphoriques.

DIALLYLPHOSPHATES.

Leur formule générale est $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{M}$.

Ils sont solubles dans l'eau et s'obtiennent en saturant l'acide par les oxydes ou les carbonates métalliques.

Les sels alcalins sont extrêmement solubles et déliquescents.

Le *sel de sodium*, par évaporation dans le vide sec de sa dissolution, reste à l'état de substance vitreuse, dure, non cristallisée.

Le *sel de potassium* est cristallisé, très déliquescent.

Sel de calcium. — $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^2\text{Ca}$. — La solution de diallylphosphate de calcium évaporée dans le vide sec à la température ambiante laisse déposer de fines aiguilles microscopiques, très solubles.

Après dessiccation dans l'air sec la matière est anhydre.

Analyse :

		Calculé pour
	Trouvé	$[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^2\text{Ca}$
Ca.....	10,40	10,15

La matière ne perd pas de poids à 100°.

Sel de baryum. — $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^2\text{Ba}$. — Je l'ai obtenu pur, soit en saponifiant par de la baryte l'éther neutre $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^3$ purifié par distillation, soit en saturant l'acide diallylphosphorique par le carbonate de baryum. Il cristallise alors par refroidissement de sa dissolution concentrée à une douce chaleur. On obtient de petites aiguilles, très solubles, qui séchées dans le vide sec sont anhydres.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $[\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2]^2 \text{Ba}$
Ba.....	27.83	28,02	27,92

La matière maintenue à 100° ne perd pas de poids et reste complètement soluble.

Sel d'argent. — $\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2 \text{Ag}$. — L'oxyde d'argent se dissout dans une solution d'acide diallylphosphorique; l'évaporation laisse un résidu noir que l'on reprend par l'alcool à 80°-90°; la solution alcoolique filtrée est additionnée d'éther absolu, il se fait un trouble blanc, et il se dépose des petits cristaux transparents, légèrement jaunes, lentement altérables à la lumière; c'est le diallylphosphate d'argent anhydre.

Analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2 \text{Ag}$
Ag.....	37.00	37,95

La matière ne perd pas de poids à 110°.

Le diallylphosphate d'argent est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool à 80°, presque insoluble dans l'alcool absolu et surtout dans l'éther anhydre.

Il fond à 79° et cristallise par refroidissement.

Sel de plomb. — $[\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2]^2 \text{Pb}$. — C'est celui qui m'a servi de point de départ pour obtenir l'acide diallylphosphorique et ses sels. J'ai déjà indiqué sa préparation.

Il est formé de petites aiguilles, plus solubles à chaud qu'à froid.

Solubilité à 20° : environ 5 %
à 80° — 20 %

Il fond à 151° sans décomposition. Séché dans l'air sec il est anhydre et ne perd pas de poids à 110°.

Analyse :

	Trouvé		Calculé pour $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^2 \text{Pb}$
Pb.....	36,16	36,31	36,90
C.....	26,57		25,67
H.....	3,57		3,56

Le diallylphosphate de plomb est sensiblement décomposé par l'eau à chaud : en maintenant une solution à 100° pendant 50 heures environ, il se produit une matière blanche, insoluble, cristalline, organique; c'est du monoallylphosphate de plomb dont le poids correspond à environ $\frac{1}{15}$ de la matière employée.

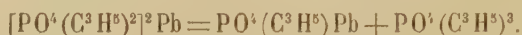
De tous les sels des éthers acides de l'acide phosphorique, c'est le diallylphosphate de plomb qui est le plus facilement décomposable.

Même à la température ordinaire, en présence de très peu d'eau, la décomposition se fait à la longue d'une façon appréciable : le sel solide, renfermant environ 0,2 % d'eau, conservé pendant 5 mois dans un flacon bouché, prend une odeur piquante d'alcool allylique, et n'est plus complètement soluble dans l'eau; il laisse un résidu insoluble de monoallylphosphate de plomb dont le poids atteint environ $\frac{1}{5}$ du poids total de la matière et il est acide au méthylorange.

DÉCOMPOSITION DES DIALLYLPHOSPHATES PAR LA CHALEUR.

Si l'on chauffe du diallylphosphate de plomb, il fond à 151°, puis se décompose vers 200°. Il se dégage des

vapeurs ayant l'odeur du phosphate triallylique et il reste du monoallylphosphate de plomb. La réaction est :



Après calcination complète le résidu devient du pyrophosphate de plomb $\text{P}^2\text{O}^7\text{Pb}^2$.

La température à laquelle se produit la réaction est suffisante pour provoquer un commencement de décomposition de l'éther neutre qui se dégage; on le voit à ce que le résidu de la calcination renferme un peu plus de la moitié du phosphore de la matière primitive.

Poids du résidu :

Trouvé : 55,9 %. — Calculé pour $\frac{1}{2}(\text{P}^2\text{O}^7\text{Pb}^2)$: 52,4 %.

Le sel d'argent se comporte de la même manière.

Les autres diallylphosphates sont également décomposés par la chaleur mais à une température plus élevée que le sel de plomb, par suite avec une décomposition plus considérable de l'éther neutre.

Ainsi le sel de calcium chauffé jusqu'à dégagement de vapeurs, laisse un résidu complètement noir; il a perdu non pas la moitié, mais le huitième de son phosphore à l'état d'éther neutre; et après calcination complète il reste un mélange de pyro et de métaphosphate de calcium.

Trouvé : 45 %. — Calculé pour $\left\{ \begin{array}{l} (\text{PO}^3)^2\text{Ca} \dots 50,25 \\ \frac{1}{2}\text{P}^2\text{O}^7\text{Ca}^2 \dots 32,23 \end{array} \right.$

Il résulte des expériences précédentes et de celles que j'ai indiquées pour l'éther diméthylque que la réaction de Vogeli



est générale et s'applique aux éthers des trois alcools, méthylque, éthylique et allylique.

Action du Brome sur les acides allylphosphoriques.

Le brome se fixe facilement sur la double liaison des radicaux allyliques des deux éthers $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$ et $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$; mais les produits d'addition sont très rapidement décomposables et il ne m'a pas été possible de les isoler.

I. — Dans une solution de *monoallylphosphate de baryum* $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Ba}$, j'ajoute du brome goutte à goutte; il y a décoloration et élévation de température. La décoloration cesse lorsque la quantité de brome ajoutée correspond à peu près à



La liqueur, évaporée à la *température ordinaire*, devient sirupeuse et laisse déposer des cristaux de *bromure de baryum*; après cristallisation dans l'eau, ces cristaux donnent, en effet, à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Ba Br}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$
Br.....	48,32	48,05
Ba.....	38,54	41,14
H^2O	8,86	10,80

La matière renferme des traces de phosphore.

Donc, pendant l'évaporation à *froid* en liqueur neutre, il y a une véritable saponification du composé bromé; le brome se sépare en totalité ou en partie, à l'état de bromure de baryum, et doit être remplacé par un oxhydryle OH.

La séparation d'une partie du brome est immédiate lorsque l'on opère en liqueur acide.

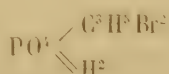
Dans une dissolution titrée d'*acide monoallylphosphorique* $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}_5)_2$, j'ajoute du brome jusqu'à coloration persistante et je titre immédiatement au méthylorange et à la phtaléine; l'emploi simultané de ces deux réactifs permet de déterminer à la fois la quantité d'acide monobasique et d'acide bibasique qui existe dans la liqueur.

On trouve ainsi que :

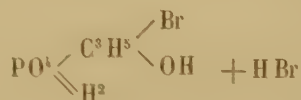
1° La quantité d'acide bibasique n'a pas varié;

2° Il s'est produit un acide monobasique correspondant à peu près à la moitié du brome employé. Cet acide est l'acide bromhydrique, car la liqueur acide précipite fortement par l'azotate d'argent.

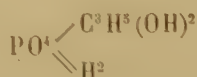
Tout se passe comme si le composé



était décomposé par l'eau au fur et à mesure de sa formation en donnant



L'acide ainsi produit serait un éther bromhydrique de l'acide glycérophosphorique.



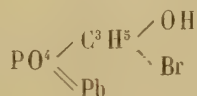
J'ai essayé d'isoler un de ses sels.

Pour cela j'ai d'abord débarrassé la solution précédente de l'acide bromhydrique par addition d'oxyde d'argent en quantité calculée; après filtration du bromure la liqueur renferme seulement un acide bibasique. En saturant et évaporant cette liqueur on pouvait craindre le départ au

moins partiel du second atome du brome. Aussi ai-je cherché à faire le sel de plomb, très probablement insoluble; j'ai ajouté à la liqueur acide du carbonate de baryum jusqu'à neutralité au méthylorange, tout se dissout; je précipite ensuite par une solution d'azotate de plomb; il se forme une masse gélatineuse blanche, qui séchée sur une plaque poreuse dans l'air sec donne à l'analyse :

		Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5.\text{OH}.\text{Br}$
	Trouvé	$\text{PO}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}^3\text{H}^5 \\ \diagdown \text{Pb} \end{array}$
Pb	47,25	46,92
P	6,35	7,06
Br	13,68	18,22

Ces chiffres correspondent à peu près à la formule



d'un *bromoglycérophosphate de plomb*.

Toutefois la faiblesse du dosage de brome et la nature amorphe du précipité ne permettent pas d'affirmer absolument que l'on se trouve en présence d'une espèce chimique définie.

II. — L'éther diallylique $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{H}$ donne des résultats analogues avec plus de netteté.

J'ai employé d'abord le sel de plomb, soluble dans l'eau; avec ce sel la formation immédiate d'acide bromhydrique se manifestera par la précipitation de bromure de plomb très peu soluble.

Un poids connu de diallylphosphate de plomb



dissous dans le moins d'eau possible, est additionné d'une solution titrée de brome dans l'acide acétique jusqu'à coloration persistante; il se forme immédiatement un précipité cristallisé blanc, qu'on filtre, sans le laver; on le sèche et on le pèse. C'est du bromure de plomb dont le poids correspond à tout le plomb du sel employé. Il a fallu ajouter 2 atomes de brome pour chaque groupe $\text{C}^3 \text{H}^5$.

Poids de $\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2 \text{Pb}^{\frac{1}{2}} \dots$	1 ^{gr} ,30		
— Br ajouté.....	1 ,54	Calculé pour $\text{Br}^4 \dots \dots$	1,48
— du précipité séché..	0 ,80	— $\frac{1}{2} \text{Pb Br}^2 \dots$	0,87

Analyse du précipité :

	Trouvé	Calculé pour Pb Br^2
Pb.....	54,8	56,3
Br.....	42,5	43,6

Les résultats sont encore les mêmes si l'on emploie le brome soit seul, soit en solution chloroformique. Il se fixe toujours la quantité théorique, nécessaire pour saturer tous les groupements allyliques, et le plomb se précipite immédiatement à l'état de bromure. Il en reste un peu dans la liqueur par suite de la faible solubilité du bromure de plomb.

Par suite de la précipitation du métal, la liqueur primitivement neutre devient évidemment acide.

J'ai titré cette acidité :

Une solution de 0^{gr},73, soit environ 0^{mol},0026 de $\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^2 \text{Pb}^{\frac{1}{2}}$, additionnée de la quantité correspondante de brome, séparée du bromure de plomb précipité, a exigé pour la neutralité au méthylorange 9^{cc},05 de soude (0^{mol},505 = 1 lit.), soit 0^{mol},0046, à peu près le double de 0,0026.

Il se produit deux hydrogènes acides pour chaque molécule $[\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2]^3 \text{Pb} \frac{1}{2}$ employée.

L'acide libre donne des résultats semblables :

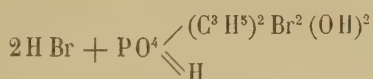
50^{cc} d'une solution d'acide $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$ titrée et renfermant 0^{mol.},00256, ont été additionnés de brome pur jusqu'à coloration persistante; par addition de quelques gouttes d'acide on a enlevé l'excès de brome qui génèrait le titrage aux réactifs colorés. Le titrage fait ensuite au méthylorange a donné une acidité totale de 0,00735
ce nombre est voisin du triple de l'acidité primitive..... 0,00768

Aussitôt après l'addition de brome, l'acidité monobasique devient le triple de l'acidité primitive.

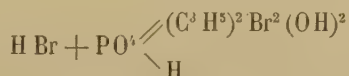
Donc une molécule d'acide diallylphosphorique



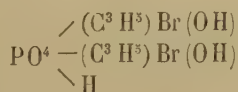
décolore exactement 4 Br; deux des atomes de brome fixés se séparent *immédiatement à froid* à l'état d'acide bromhydrique, et la solution renferme



soit 3 molécules d'acide monobasique. Si l'on opère sur le sel de plomb, une molécule d'acide bromhydrique se précipite à l'état de sel de plomb et la liqueur surnageante renferme



Par analogie avec ce que donne l'éther monoallylique il est probable que chaque groupe allyle perd un atome de brome et que la formule de l'éther phosphorique bromé restant en solution est



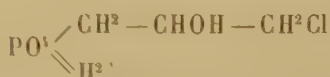
Les deux derniers atomes de brome se séparent d'ailleurs facilement. La liqueur neutralisée, en effet, et chauffée devient rapidement acide par suite de la mise en liberté d'acide bromhydrique.

La conclusion des expériences précédentes faites sur les deux éthers acides est la suivante :

Le radical allyle C^3H^5 , lorsqu'il est à l'état d'éther phosphorique acide, fixe facilement 2 atomes de brome; mais il y a décomposition immédiate par l'eau à froid et perte d'un atome de brome, à l'état d'acide bromhydrique; le second se sépare ensuite rapidement, soit en chauffant, soit par évaporation lente.

Cette mobilité des atomes de brome est plus grande qu'avec la plupart des composés organiques bromés.

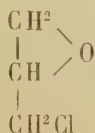
III. — Je rapprocherai cette conclusion de quelques expériences que j'ai faites par une voie toute différente, dans le but d'obtenir un éther de la glycérine à la fois phosphorique et chlorhydrique



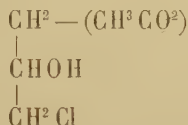
correspondant au composé bromé dont j'ai parlé plus haut.

Dans plusieurs liquides physiologiques, par exemple dans le lait, dans le suc gastrique, on rencontre constamment ensemble le chlore et l'acide phosphorique; il est possible que ces deux corps soient associés dans une combinaison organique, dérivé chloré d'un éther phosphorique bibasique, analogue au dérivé glycérique ci-dessus; les conditions de formation et de décomposition de ce composé joueraient alors un rôle physiologique important.

Je suis parti de l'épichlorhydrine.



On sait qu'elle se combine directement avec les acides organiques, avec l'acide acétique par exemple, et donne alors l'acétochlorhydrine.



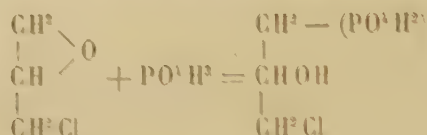
Elle se combine également avec les hydracides. On n'a pas signalé son action sur les autres acides minéraux.

J'ai essayé de combiner l'épichlorhydrine avec l'acide phosphorique cristallisable. La réaction se fait très bien, avec dégagement de chaleur; l'acide se dissout et le liquide sirupeux obtenu est presque complètement soluble dans l'eau. Un titrage avec les deux réactifs colorés (méthylorange et phtaléine) montre que la dissolution renferme seulement un acide bibasique, et pas d'acide chlorhydrique; elle ne précipite pas par l'azotate d'argent.

On sature à froid, par le carbonate de baryum et la baryte, et on filtre pour séparer le phosphate de baryum; la liqueur filtrée additionnée d'alcool fournit un précipité blanc amorphe que l'on sèche sur une plaque poreuse.

Cette substance est complètement soluble dans l'eau; sa dissolution donne avec les sels de plomb un précipité blanc soluble dans les acides; l'azotate d'argent donne un précipité gélatineux, blanc, également soluble dans l'acide azotique en laissant un léger louche.

Il s'est donc bien produit un acide nouveau ne se comportant ni comme PO^3H^2 , ni comme HCl ; et la réaction est



L'analyse du sel de baryum montre que pour

1 atome de phosphore, il renferme :
 1,11 — de chlore.
 0,90 — de baryum.

Si au lieu de précipiter par l'alcool la solution du sel de baryum neutre à la phaleine, on l'évapore soit à froid dans le vide sec, soit surtout à chaud, on obtient, baignant dans un sirop acide au méthylorange, de petits cristaux de chlorure de baryum $\text{Ba Cl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Eau trouvée : 14,69 %. — Calculée : 14,76.

Donc, même à froid, le composé chloré précédent est décomposé; il perd son chlore à l'état de chlorure de baryum et se transforme sans doute en acide glycérophosphorique.

Il existe ainsi un acide chloroglycérophosphorique



assez stable en solution aqueuse étendue et froide; mais se décomposant facilement en perdant HCl , soit par la chaleur, soit par concentration de son sel neutre de baryum.

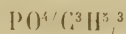
Ces résultats concordent avec ceux que j'ai trouvés dans l'action du brome sur les dérivés allyliques.

Dans les éthers phosphoriques chlorés ou bromés, l'élé-

ment halogène se sépare très facilement à l'état d'hydracide.

Dans les conditions de température et de concentration où cette séparation est rapide, la liaison de l'acide phosphorique et du radical carboné, au contraire, n'est pas atteinte.

Phosphate triallylique.



J'ai obtenu le phosphate triallylique par deux réactions différentes :

I. *Action du chlorure de phosphoryle sur l'alcool allylique sodé.* — On dissout un poids connu de sodium dans un excès d'alcool allylique ; puis on ajoute goutte à goutte l'oxychlorure qui réagit très vivement avec formation de chlorure de sodium insoluble. On filtre et on distille la liqueur dans le vide ; il passe d'abord de l'alcool allylique, puis le phosphate triallylique à 142°-143°. (Pression = 20^{mm}) ; à la fin seulement la matière commence à se décomposer et devient noire en dégageant des fumées blanches.

La réaction



est intégrale comme pour le composé éthylique ; le produit obtenu distille assez bien. Mais ce procédé exige l'emploi d'un grand excès d'alcool allylique, et n'est pas d'une application très commode pour la préparation d'une notable quantité de matière.

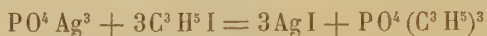
Il n'en est pas de même du suivant.

II. *Action de l'iodure d'allyle sur le phosphate d'argent.*
— La réaction est plus vive qu'avec les iodures de méthyle

et d'éthyle; elle commence spontanément à la température ordinaire et dégage beaucoup de chaleur.

J'ai opéré comme suit :

Dans un poids connu d'iodure d'allyle bien décoloré, et bien sec, on ajoute peu à peu, en évitant une trop grande élévation de température, du phosphate d'argent en quantité un peu supérieure à celle qui correspond à l'équation



A la fin on ajoute de l'éther absolu pour diluer la masse qui est devenue pâteuse, on chauffe une heure au réfrigérant ascendant, puis on épuise par l'éther absolu.

La liqueur filtrée est évaporée au bain-marie dans le vide, ce qui chasse complètement l'éther. Le résidu est un liquide légèrement coloré en jaune; c'est du phosphate triallylique renfermant peu ou pas d'iodure d'allyle.

C'est ce produit que j'ai employé directement à la préparation des diallylphosphates par saponification.

Pour le purifier on le distille dans le vide; il passe presque entièrement à température constante.

Les rendements sont très bons. Une préparation portant sur 98 grammes d'alcool allylique a fourni :

Produit brut.....	36 grammes
Partie distillée passant à température constante	33 —
Quantité théorique.....	41 —
soit en produit pur un rendement de ...	80 %.

Pour que cette préparation donne de bons résultats et que la distillation du produit se fasse régulièrement, il est nécessaire de prendre toutes les précautions que j'ai indiquées, c'est-à-dire d'employer de l'iodure d'allyle incolore, ne contenant pas d'iode, de mettre un excès de phosphate

d'argent pour éviter la présence d'iodure d'allyle dans le produit à rectifier, et enfin d'opérer dans des appareils bien secs. Faute de quoi, après l'évaporation de l'éther absolu, le résidu est assez fortement coloré; rectifié dans le vide il devient pâteux, noir, et brusquement se décompose presque avec explosion.

L'analyse du produit incolore rectifié qui passe à température constante a donné :

	Trouvé		Calculé pour $\text{PO}^4 (\text{C}^3 \text{H}^5)^3$
C.	48,80	48,72	49,53
H.	6,80	7,33	6,88

Le phosphate triallylique est un liquide incolore, d'une odeur assez faible et peu agréable, insoluble dans l'eau contrairement aux éthers neutres de méthyle et d'éthyle, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Il bout à 142° sous une pression de 20^{mm} de mercure.

— 157° — 44 —

Sa *densité* est

à 0°	1,1001
$51^\circ 5'$	1,0498
87°	1,0155

ce qui donne pour valeur du *coefficient de dilatation* :

entre 0 et 50°	0,000930
entre 0 et 90°	0,000957

Le phosphate triallylique fixe le brome avec dégagement de chaleur.

En ajoutant à une molécule de phosphate une solution de brome dans le chloroforme, la coloration persiste lorsque

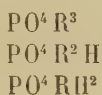
la matière a absorbé 6 atomes de brome. Après évaporation du chloroforme et du brome en excès, il reste un liquide sirupeux, jaune orange, d'odeur agréable, dont le poids correspond à $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^3\text{Br}^6$.

Poids de $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^3$	employé	gr.	
— Br	ajouté	4,94	Calculé pour Br^6 4,26
— $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^3\text{Br}^6$	formé	4,80	— 6,19
		6,25	

Le phosphate triallylique bromé $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^3\text{Br}^6$ se décompose par la distillation. Je n'ai pu le faire cristalliser par refroidissement; refroidi dans la neige carbonique, il se solidifie en une masse dure, vitreuse, transparente, non cristallisée.

DEUXIÈME PARTIE

Les composés étudiés dans la première partie rentrent dans les formules :



où R désigne un quelconque des trois radicaux CH^3 , $\text{C}^2 \text{H}^5$ et $\text{C}^3 \text{H}^5$.

Ces éthers sont saponifiables; chacun d'eux peut perdre un groupe R à l'état d'alcool ROH et donner le composé suivant renfermant un radical alcoolique de moins.

La saponification des éthers *neutres* $\text{PO}^4 \text{R}^3$ par l'eau, et surtout par les alcalis, est très facile. En les chauffant à l'ébullition avec une solution de baryte, la décomposition est rapide et en une heure ou deux l'éther est complètement transformé en sel de baryum de $\text{PO}^4 \text{R}^2 \text{H}$. La réaction peut servir de préparation pour ce dernier corps.

Avec les éthers *acides* les résultats sont très différents. Leurs sels sont stables en dissolution; on peut maintenir ces dissolutions à l'ébullition pendant plusieurs heures, sans qu'il y ait de décomposition notable. Les moins stables sont les sels de plomb, surtout ceux des éthers dialcooliques $\text{PO}^4 \text{R}^2 \text{H}$; c'est seulement par une ébullition prolongée que leurs solutions se troublent avec formation d'une petite quantité de $\text{PO}^4 \text{RPb}$. Ces différents sels ne sont pas décomposés davantage par un excès d'alcali, même si on les évapore à sec.

Les solutions des acides eux-mêmes sont au contraire facilement décomposables à une température suffisante.

J'ai cherché à comparer les vitesses avec lesquelles se séparent successivement les trois groupes R de l'éther neutre pour aboutir à l'acide phosphorique ; c'est-à-dire à comparer les vitesses de décomposition des trois éthers phosphoriques d'un même alcool.

L'emploi des alcalis revient à décomposer non pas les éthers eux-mêmes, mais leurs sels ; il faut donc produire la saponification soit par l'eau, soit par les acides.

J'ai employé la décomposition par l'eau.

Dans une première série d'expériences, j'ai mesuré la vitesse de décomposition par l'eau des différents éthers phosphoriques, dans les mêmes conditions de concentration et de température, de manière à pouvoir comparer ces vitesses.

J'indiquerai ensuite quelques expériences succinctes, sur l'influence de la température, des acides et des bases.

Décomposition des éthers phosphoriques par l'eau.

J'ai choisi la concentration et la température de façon à rendre les mesures aussi faciles que possible.

Concentration. — Pour que le phénomène soit simple il importe que la concentration soit assez faible, de façon que, pendant toute la durée de la réaction, la quantité d'eau puisse être considérée comme constante et grande par rapport à la quantité d'éther.

Dans ces conditions la réaction est unimoléculaire.

D'autre part, une dilution trop grande rend les titrages difficiles.

Je me suis arrêté à la concentration suivante :

1 molécule d'éther dans 10 litres (environ 555 mol.) d'eau.

Température. — A la température ordinaire la décomposition est extrêmement lente, presque nulle. Ainsi, avec le phosphate triéthylique, à 13° elle est insensible après 13 jours.

La vitesse devient appréciable vers 45° et croît ensuite rapidement avec la température.

J'ai opéré à 88°, température à laquelle les vitesses sont suffisantes pour permettre des mesures commodés.

La constance de la température a été obtenue au moyen d'une étuve d'Arsonval, grand modèle, à régulateur métallique, remplie d'eau glycinée. Le thermomètre est placé complètement à l'intérieur de l'étuve, le réservoir plongeant dans un petit matras plein d'eau de même dimension que ceux renfermant les solutions à étudier. La température reste à peu près constante; les oscillations sont inférieures à un degré.

Le commencement de la réaction se détermine très exactement dans le cas des éthers neutres : un certain nombre de petits matras renfermant la quantité d'eau nécessaire, et bouchés pour éviter l'évaporation, sont placés dans l'étuve pendant 24 heures, temps plus que suffisant pour qu'ils soient en équilibre de température avec l'enceinte; on introduit alors brusquement l'éther PO^4R^3 mesuré volumétriquement au moyen d'une pipette spécialement graduée.

Pour les éthers acides on opère différemment, car on part, non pas du corps pur, mais de sa dissolution. La dissolution à la concentration voulue est introduite dans les matras, et ceux-ci sont plongés dans de l'eau bouillante jusqu'à ce que leur température atteigne 88°; on les porte alors dans l'étuve. La durée de cette chauffe a été en

moyenne de 15 minutes; on prend comme moment initial celui où la température atteint 88°. En réalité, la décomposition a déjà commencé pendant la chauffe, ce qui revient à dire que la détermination de cet instant initial peut être entachée d'une erreur de 5 minutes au plus; cela est tout à fait négligeable en général vis-à-vis de la durée des expériences (20 heures au minimum dans le cas des éthers acides).

Analyse des dissolutions. — Lorsque l'on saponifie l'éther neutre d'un acide monobasique, l'acétate d'éthyle par exemple, la détermination de la quantité décomposée se fait par simple titrage avec un réactif coloré quelconque.

Dans le cas des éthers phosphoriques la question est plus complexe.

Il nous faut déterminer, en effet, la quantité d'acide PO^4RH^2 produit par la décomposition d'un autre acide $\text{PO}^4\text{R}^2\text{H}$; et aussi la quantité de PO^4H^3 produit par la décomposition de PO^4RH^2 .

De plus, pour prendre de suite le cas le plus général, lorsque l'on décompose un éther neutre PO^4R^3 , il se produit l'acide monobasique $\text{PO}^4\text{R}^2\text{H}$, qui à son tour se décompose en PO^4RH^2 , et celui-ci enfin donne finalement PO^4H^3 . Si donc nous voulons examiner complètement le phénomène, nous sommes obligés *d'analyser une solution complexe des trois acides.*



en employant, autant que possible, des procédés volumétriques pour ne pas rendre les opérations trop longues et trop pénibles.

On y arrive avec une exactitude suffisante en s'appuyant sur les faits suivants :

1° PO^4R^3 est neutre à tous les réactifs colorés.

2° $\text{PO}^4\text{R}^2\text{H}$ est acide au méthylorange et à la phtaléine ; il est neutralisé à ces deux réactifs par une molécule alcaline.

3° PO^4RH^2 est neutralisé au méthylorange par une molécule alcaline ; à la phtaléine par une deuxième.

Par conséquent on peut le titrer en présence d'acides monobasiques quelconques ; il suffira de déterminer la quantité d'alcali nécessaire pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine.

Son sel de baryum est soluble dans l'eau.

4° PO^4H^3 agit sur les réactifs colorés absolument comme l'acide précédent, mais son sel dibarytique PO^4BaH est insoluble dans l'eau. Cette différence de solubilité des sels de baryum permet la séparation des deux acides PO^4RH^2 et PO^4H^3 .

Il importe d'abord de préciser dans quelles conditions se forme le composé PO^4BaH , et dans quelles conditions il faut exactement se placer pour le titrage de l'*acide phosphorique* (1).

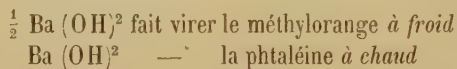
Avec un alcali comme la potasse, le titrage se fait très bien au méthylorange (virage net) et aussi, mais moins bien, à la phtaléine (virage moins net par suite de la décomposition partielle qu'éprouvent en présence de l'eau les phosphates alcalins bimétalliques).

L'eau de baryte ajoutée à *froid* donne un virage au méthylorange moins bon qu'avec un alcali, mais suffisant pour le titrage ; les dernières gouttes produisent un précipité gélatineux qu'il faut avoir soin de redissoudre par l'agitation. Si, après le virage au méthylorange, on con-

(1) A. JOLY, *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 529 et t. CII, p. 316.

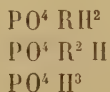
tinue l'addition de baryte à froid, il se produit un abondant précipité gélatineux de phosphate tribarytique et le virage à la phtaléine ne donne rien de net. Mais si, après le virage au méthylorange, on chauffe la liqueur vers 60°, elle redevient acide et en même temps il se dépose un léger précipité nettement cristallisé de phosphate dibarytique; continuant alors l'addition d'eau de baryte, chaque goutte produit un précipité gélatineux qui devient rapidement cristallisé en se transformant en phosphate dibarytique. Dans ces conditions, le virage à la phtaléine est parfaitement net et correspond à une molécule $\text{Ba}(\text{OH})^2$ pour une molécule de PO^4H^3 .

En résumé, lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une molécule d'acide phosphorique dissous,



et tout le phosphore se trouve à l'état de phosphate dibarytique cristallisé insoluble.

Considérons maintenant un mélange des trois acides



et titrons avec de l'eau de baryte.

Le titrage à froid, au méthylorange, donne l'ensemble des 3 acides. Ce qu'il faut ajouter ensuite pour obtenir à chaud le virage à la phtaléine donne la somme des 2 acides polybasiques; l'acide $\text{PO}^4\text{R}^2\text{H}$ se trouve à l'état de sel de baryum *dissous*, et l'acide phosphorique à l'état de sel dibarytique cristallisé *insoluble*. On sépare par filtration. Le précipité et la liqueur sont additionnés d'un volume connu d'une solution titrée d'acide chlorhydrique de façon

à obtenir deux solutions claires, acides au méthylorange ; dans chacune d'elles on titrera le seul acide polybasique qu'elle renferme, en déterminant la quantité de baryte nécessaire pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine, en se plaçant dans les conditions indiquées précédemment.

Pendant la durée de ces opérations, il n'y a pas à craindre de changement dans la composition de la liqueur, résultant de la continuation de la saponification : nous verrons en effet que cette saponification est suffisamment lente pour être négligeable pendant la durée d'un titrage ; d'ailleurs, la liqueur est chauffée seulement après neutralisation, et j'ai déjà dit que les sels sont pratiquement indécomposables en solution, au moins pendant quelques heures.

J'ai employé des solutions titrées correspondantes :

Pour la baryte.....	Ba (OH) ² = 8 litres
Pour l'acide chlorhydrique.....	H Cl = 4 litres

Le titrage comporte les opérations suivantes :

1° Addition de baryte à froid jusqu'à neutralité au méthylorange, en ayant soin que le précipité qui se forme se dissolve au fur et à mesure par agitation.

Il faut ajouter..... *a*^{cc}

2° On chauffe vers 60°, et on achève le titrage jusqu'au virage à la phtaléine. Le précipité doit être nettement cristallin et se rassembler facilement.

Volume ajouté..... *b*^{cc}

3° On filtre, lave avec peu d'eau ; le liquide filtré est additionné d'un volume de solution chlorhydrique suffisant pour le rendre acide au méthylorange (10^{cc} ou 20^{cc}), puis titré à la baryte ; pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine, il faut ajouter..... *c*^{cc}

4° Le précipité est dissous dans la quantité nécessaire de solution chlorhydrique (10^{cc} ou 20^{cc}), puis titré en opérant comme il est dit au deuxième paragraphe ; pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine il faut ajouter..... *d*^{cc}

Si l'on appelle :

n_1	le volume de baryte correspondant à l'acide ...	$\text{PO}^4 \text{R}^2 \text{H}$
n_2	— — —	... $\text{PO}^4 \text{R} \text{H}^2$
n_3	— — —	... $\text{PO}^4 \text{H}^3$

on a

$$n_1 = a - b$$

$$n_2 = c$$

$$n_3 = d$$

et comme vérification

$$c + d = b.$$

La différence entre les 2 nombres b et $c + d$ ne doit pas être supérieure aux erreurs d'expériences possibles, soit à 0^{cc}20 ; en général elle ne dépasse pas 0^{cc}10.

Calcul des expériences. — Dans chaque série de mesures portant sur un même corps, j'ai opéré sur une quantité fixe d'éther : m molécules.

Je désigne par N le nombre de centimètres cubes de la solution de baryte $\frac{1}{8}$ normale correspondant à la quantité d'éther employée dans chaque expérience, c'est-à-dire renfermant $\frac{m}{2} \text{Ba(OH)}^2$.

Dans la plupart des expériences j'ai opéré sur 35^{cc} d'une solution $\frac{1}{10}$ normale de l'éther, soit sur

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{35}{1000} \text{ molécule}$$

d'où

$$N = 14^{\text{cc}}$$

Au temps t exprimé en heures, j'analyse la solution obtenue.

Si l'expérience porte sur l'éther neutre $\text{PO}^4 \text{R}^3$, cette solution renferme, outre les acides formés, une quantité d'éther non décomposé correspondant à

$$n = N - (n_1 + n_2 + n_3)$$

La proportion des différents corps produits pour une molécule du corps décomposé, est alors :

$$\begin{array}{lll} \text{pour } \text{PO}^4\text{R}^3 & x = \frac{n}{N} \\ \text{PO}^4\text{R}^2\text{H} & x_1 = \frac{n_1}{N} \\ \text{PO}^4\text{RH}^2 & x_2 = \frac{n_2}{N} \\ \text{PO}^4\text{H}^3 & x_3 = \frac{n_3}{N} \end{array}$$

Quel que soit l'éther sur lequel porte l'expérience, il se décompose en présence d'un grand excès d'eau, dont la quantité reste ainsi sensiblement constante; la réaction est unimoléculaire, et l'on sait que, en général, dans ce cas, la quantité décomposée pendant un temps dt est proportionnelle à la quantité de matière transformable.

$$(1) \quad dx = -kx dt$$

k est une constante, c'est la *vitesse de décomposition de l'éther*, c'est-à-dire le nombre de molécules décomposées en une heure dans une solution renfermant primitivement une molécule.

Intégrons l'équation (1) en tenant compte des conditions initiales

$$(2) \quad Lx = -kt$$

ou

$$x = e^{-kt}$$

La quantité

$$k = -\frac{Lx}{t} = -\frac{\log x}{t} \cdot \frac{1}{\log e}$$

doit être une constante.

Pour chaque valeur de t , je calcule la valeur de

$$k \log e = - \frac{\log x}{t}$$

Les différents nombres ainsi trouvés doivent être égaux.

Cela n'est vrai que si k est effectivement une constante. Or, aussitôt la réaction commencée, l'éther primitif se trouve, non plus seulement en présence d'eau, mais aussi en présence des produits de sa décomposition, c'est-à-dire d'un mélange plus ou moins complexe d'acides; et la quantité $-\frac{\log x}{t}$ ne sera constante que si ces produits sont sans influence sur la vitesse de décomposition.

En fait, mes expériences ne donnent que des divergences compatibles avec le degré de précision des expériences.

Il faut en conclure que la loi précédente représente bien les faits, et que les produits de la décomposition d'un éther phosphorique sont sans influence sur sa vitesse de saponification.

Les expériences dans lesquelles la décomposition est à peine commencée ou presque terminée, c'est-à-dire où x est voisin soit de 1, soit de 0, m'ont donné souvent pour k des valeurs notablement écartées de la moyenne. Cela tient à ce que ces expériences ne peuvent pas donner pour k de valeur précise.

Cherchons en effet dans quelles conditions la détermination de k se fait avec le plus de précision. Le temps t est connu très exactement; sur n , et par suite sur x , il peut y avoir une erreur, de même valeur absolue dans toutes les expériences.

Différencions alors l'équation (2) par rapport à k et à x

$$dk = - \frac{dx}{xt}$$

Pour une variation fixe dx sur x , la variation de k sera minimum en même temps que le maximum de xt , c'est-à-dire lorsque l'on aura

$$d(x Lx) = 0$$

d'où

$$x = \frac{1}{e} = 0,368$$

C'est pour cette concentration qu'une erreur fixe de titrage produira la plus petite erreur sur la valeur de k .

Au contraire, si l'on prend les deux cas extrêmes :

$$\text{soit} \quad t = 0$$

$$\text{soit} \quad x = 0$$

$$\frac{1}{t x} \text{ est infini.}$$

Dans le voisinage, c'est-à-dire pour x petit ou voisin de 1, une petite erreur d'expérience donnera pour k un nombre très différent de la valeur exacte.

I

DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS MÉTHYLIQUES PAR L'EAU A 88°.

A. — *Éther monométhylque.*



Température..... 88°

Dans chaque expérience on a opéré sur 35^{cc} d'une solution renfermant 0^{mol},100 par litre,

d'où

$$N = 14^{\text{cc}}$$

t = durée de l'expérience en heures.

n_2 = volume de baryte correspondant à l'acide $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$ restant.

$$x_2 = \frac{n_2}{14}$$

t_s	n_2 trouvé	x_2	$k_2 \log e = -\frac{\log x_2}{t}$	n_2 calculé
H	cc			cc
23,2	12,05	0,861	0,00280	12,25
46,3	10,80	0,771	0,00243	10,75
95,6	8,05	0,575	0,00252	8,10
191,2	4,75	0,340	0,00245	4,70
262,3	3,25	0,232	0,00242	3,15
308	2,35	0,168	0,00251	2,40
408	1,45	0,104	0,00241	1,40
762	0,45	0,032	0,00178	0,20

J'ai représenté graphiquement les résultats précédents (fig. 1, courbe A) en portant en abscisses les temps t , et en ordonnées les valeurs de x_2 .

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

$$-\frac{\log x_2}{t} = 0,00246$$

La concordance avec ceux de la deuxième colonne, trouvés directement, est aussi satisfaisante que possible.

La valeur de la constante est alors

$$k_2 = \frac{0,00246}{\log e}$$

$$k_2 = 0,00565$$

C'est la quantité décomposée en une heure, pour une molécule de produit initial, quelle que soit la concentration.

B. — Éther diméthylque.



Température..... 88°

Concentration..... 1 molécule = 10 lit.

$$\text{N} = 14^{\text{cc}}$$

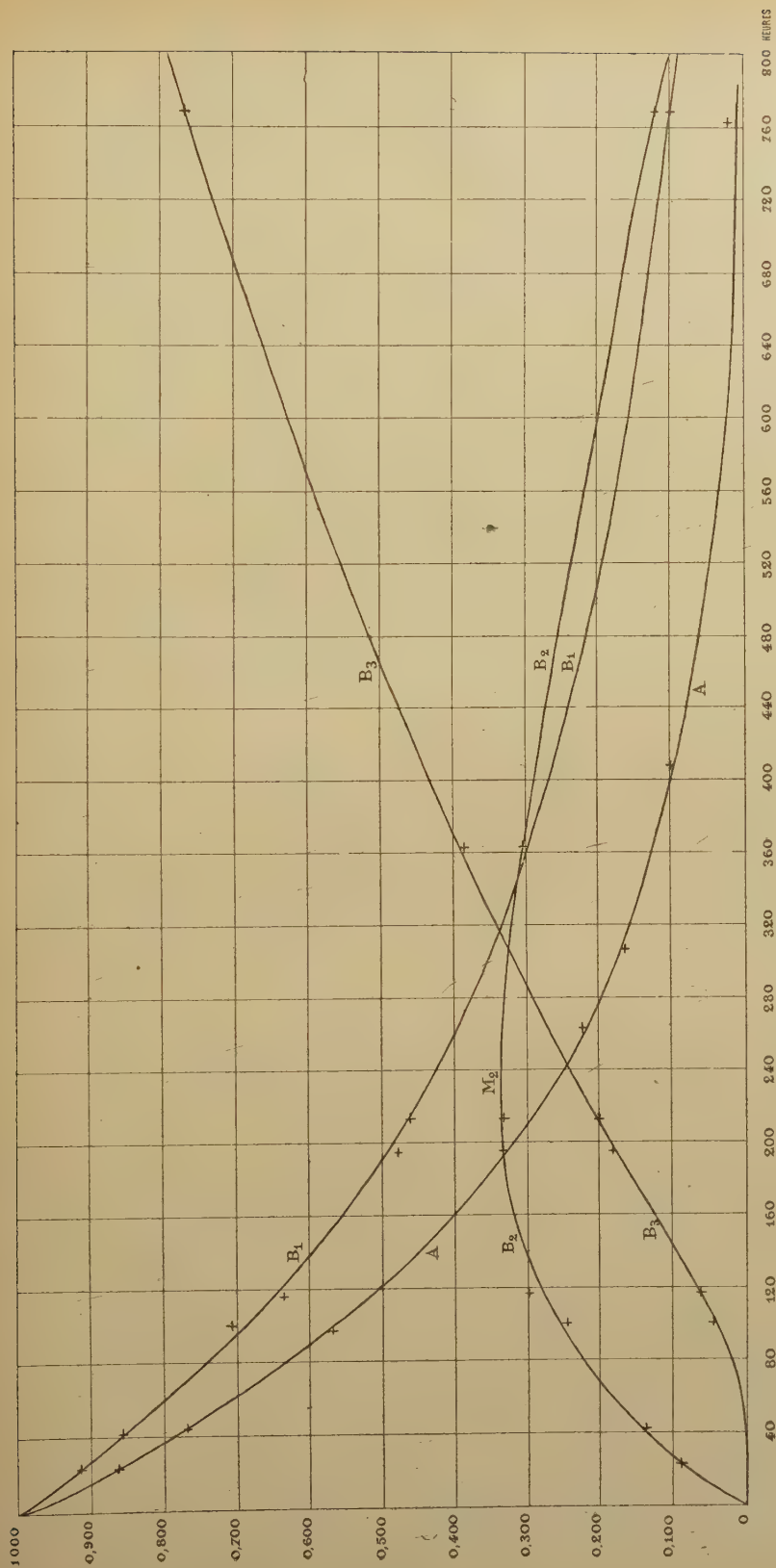


Fig. 1. — Décomposition de $\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$.

Courbe A

$\begin{cases} B_1 & x_1 = \text{proportion de } \text{PO}_4(\text{CH}_3)_2\text{H} \\ B_2 & x_2 = \text{proportion de } \text{PO}_4(\text{CH}_3)\text{H}_2 \\ B_3 & x_3 = \text{proportion de } \text{PO}_4\text{H}_3 \end{cases}$

Au temps t , la solution renferme à la fois :

$x_1 \dots$	de $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}$ non décomposé.
$x_2 \dots$	$\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$ produit.
$x_3 \dots$	PO^4H^3 —

t	n_1	n_2	n_3	$x_1 = \frac{n_1}{14}$	$x_2 = \frac{n_2}{14}$	$x_3 = \frac{n_3}{14}$
H	CC	CC				
22,6	12,80	1,20	»	0,914	0,086	»
41,1	12,10	1,90	CC	0,864	0,136	»
100,0	9,90	3,45	0,65	0,708	0,245	0,047
117,1	8,90	4,20	0,90	0,636	0,303	0,065
195,6	6,65	4,70	2,65	0,473	0,338	0,190
214	6,45	4,75	2,80	0,460	0,339	0,202
364	4,30	4,30	5,40	0,307	0,307	0,386
767	1,45	1,80	10,75	0,104	0,129	0,767

Ces résultats sont représentés graphiquement en portant en ordonnées le temps t , et en abscisses les quantités x_1 , x_2 , x_3 (fig. 1, courbes B_1 , B_2 , B_3).

La courbe B_1 ($\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}$ restant) est une exponentielle.

La valeur de x_2 (courbe B_2) est d'abord sensiblement égale à $1 - x_1$, puis elle croît moins vite par suite de la décomposition de l'acide monométhylphosphorique produit en acide phosphorique; elle passe par un maximum et finit asymptotiquement à l'axe des temps.

La courbe B_3 (valeur de x_3) part tangentiellement à l'axe des t , présente un point d'inflexion et devient asymptote à la droite $x_3 = 1$. Au bout d'un temps infini la liqueur renferme seulement de l'acide phosphorique.

Les valeurs de n_1 et de x_1 du tableau précédent suffisent pour calculer la vitesse de décomposition k_1 de l'éther $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}$.

Calcul de k_1 :

t	n_1 trouvé	x_1	$k_1 \log e = -\frac{\log x_1}{t}$	n_1 calculé
H	cc			cc
22,6	12,80	0,914	0,00173	12,90
41,1	12,10	0,864	0,00154	12,10
100,0	9,90	0,708	0,00151	9,80
117,1	8,90	0,636	0,00168	9,20
195,6	6,65	0,473	0,00165	6,90
214	6,45	0,460	0,00158	6,50
364	4,30	0,307	0,00141	3,80
767	1,45	0,104	0,00128	0,90

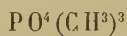
Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur moyenne

$$-\frac{\log x_1}{t} = 0,00156$$

d'où

$$k_1 = 0,00360$$

C. — *Éther triméthylque.*



Température. 88°

Dans chaque expérience on a opéré sur 60^{cc} d'une solution renfermant 0^{mol}, 100 par litre ; d'où

$$N = 24^{\text{cc}}$$

Au temps t la solution renferme 4 corps : les 3 éthers et l'acide phosphorique.

t	n	n_1	n_2	n_3	$x = \frac{n}{24}$	$x_1 = \frac{n_1}{24}$	$x_2 = \frac{n_2}{24}$	$x_3 = \frac{n_3}{24}$
H	cc	cc	cc					
1,33	22,25	1,55	0,20	»	0,927	0,064	0,009	»
3,18	19,60	4,20	0,20	»	0,816	0,175	0,009	»
18,8	9,55	13,90	0,55	»	0,398	0,579	0,023	»
26,5	4,35	18,35	1,30	»	0,181	0,765	0,054	»
48,3	1,15	19,05	3,80	»	0,048	0,793	0,159	»
76,2	0,50	17,60	5,90	cc	0,021	0,733	0,246	»
123,8	0,15	14,25	7,30	2,30	0,006	0,594	0,304	0,096
216,0	0,10	9,65	8,15	6,10	0,004	0,402	0,340	0,254
364,4	0,00	4,75	7,10	12,15	0,000	0,198	0,296	0,506
580,7	0,00	2,70	3,80	17,50	0,000	0,113	0,158	0,729

Les nombres trouvés pour x , x_1 , x_2 , x_3 , se placent sur des courbes régulières G , G_1 , G_2 , G_3 (fig. 2).

La courbe G représente une exponentielle et donne la constante k de décomposition de l'éther neutre.

Calcul de k :

t	n trouvé	x	$k \log e = -\frac{\log x}{t}$	n calculé
H	cc			cc
1,33	22,25	0,927	0,0247	22,20
3,18	19,60	0,816	0,0280	19,60
14,8	9,55	0,398	0,0270	9,40
26,5	4,35	0,181	0,0279	4,45
48,3	1,15	0,048	0,0273	1,10
76,2	0,50	0,021	0,0220	0,20

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

$$-\frac{\log x}{t} = 0,0275$$

d'où

$$k = 0,0632.$$

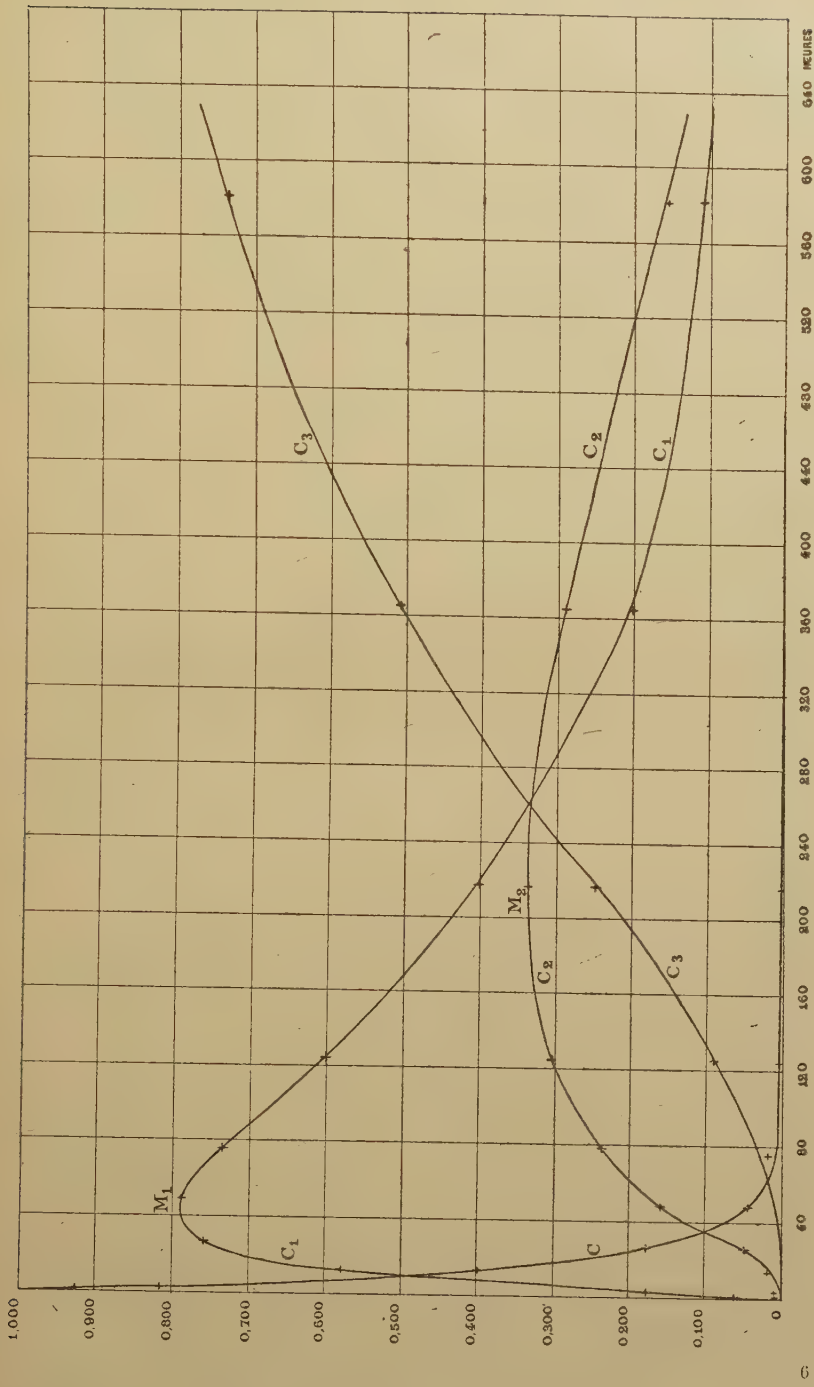


Fig. 2. — Décomposition de $\text{PO}_4(\text{CH}_3)_3$

Les vitesses de décomposition pour les trois éthers méthyl-
thyliques sont ainsi :

pour $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$	$k = 0,0632$
$\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}$	$k_1 = 0,0036$
$\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$	$k_2 = 0,0056$

Ces trois nombres sont entre eux comme

17,5

1

1,6

C'est k_1 qui est le plus petit.

Lorsqu'on saponifie par l'eau l'éther neutre, le premier groupe méthyle qui se sépare le fait avec la plus grande vitesse; le suivant se sépare le moins vite; et le dernier avec une vitesse intermédiaire.

Au point de vue des vitesses de décomposition l'éther diméthyl-
thylique n'est donc pas intermédiaire entre les deux autres.

Ce résultat était tout à fait inattendu.

J'en ai trouvé une vérification dans l'examen des courbes C_1 , C_2 et C_3 qui représentent les quantités des différents acides se produisant successivement dans la décomposition de l'éther neutre.

On peut tirer de ces courbes une valeur suffisamment approchée des vitesses de décomposition des deux éthers acides. Ceux-ci proviennent, dans ce cas, de la décomposition par l'eau de l'éther neutre; ceux qui ont servi aux mesures directes (expériences A et B) avaient une origine différente: ils étaient retirés d'un de leurs sels. — La vérification porte ainsi sur des corps d'origine différente.

Cherchons l'équation des courbes C_1 , C_2 , C_3 .

L'acide diméthyl-
thylique qui se produit par la saponification de l'éther neutre se décompose au fur et à mesure de sa formation avec une vitesse précisé-

ment égale à celle que nous avons trouvée directement. En un temps dt il s'en décompose une quantité

$$k_1 x_1 dt,$$

il s'en forme une quantité égale à celle de l'éther neutre qui se décompose, soit

$$- dx$$

donc
$$dx_1 = - dx - k_1 x_1 dt.$$

D'ailleurs, on a pour équation de la courbe C :

$$C \quad dx = - kx dt$$

donc

$$C_1 \quad dx_1 = (kx - k_1 x_1) dt$$

On trouvera de même pour les courbes C_2 et C_3 , les équations :

$$C_2 \quad dx_2 = (k_1 x_1 - k_2 x_2) dt$$

$$C_3 \quad dx_3 = k_2 x_2 dt$$

L'intégration de ce système d'équations différentielles est possible, x_1, x_2, x_3 , sont des fonctions linéaires des exponentielles :

$$e^{-kt}, \quad e^{-k_1 t}, \quad e^{-k_2 t}.$$

Mais ces formules seraient d'un usage peu commode pour déterminer les quantités k .

Il est préférable de conduire le calcul comme suit :

1° L'équation C_1 s'écrit

$$dx_1 = - dx - k_1 x_1 dt$$

Intégrons entre 0 et t

$$\int_0^t dx_1 + \int_0^t dx = - k_1 \int_0^t x_1 dt$$

ou, comme pour

$$t = 0$$

on a à la fois

$$x = 1 \quad x_1 = 0$$

$$k_1 \int_0^t x_1 dt = 1 - (x + x_1)$$

L'intégrale représente l'aire comprise entre la courbe C_1 , l'axe des temps et l'ordonnée t , en prenant les unités habituelles.

On pourra donc calculer numériquement

$$k_1 = \frac{1 - (x + x_1)}{\int_0^t x_1 dt}$$

J'ai fait le calcul en prenant l'extrémité de la courbe

$$t = 580$$

La surface déterminée sur l'épure est

$$208,0$$

$$x = 0,0$$

$$x_1 = 0,113$$

$$k_1 = \frac{1 - 0,113}{208,0} = 0,0042$$

2° L'équation C_3 donne immédiatement en intégrant de 0 à t

$$\int_0^t dx_3 = k_2 \int_0^t x_2 dt$$

et comme pour

$$t = 0$$

on a

$$x_3 = 0$$

$$x_3 = k_2 \int_0^t x_2 dt$$

$$k_2 = \frac{x_3}{\int_0^t x_2 dt}$$

Le dénominateur n'est autre que la surface comprise entre la courbe C_2 , l'axe des temps et l'ordonnée t .

Le calcul a été fait en prenant comme précédemment

$$t = 580$$

La surface est

$$149,2$$

$$x_3 = 0,730$$

$$k_2 = \frac{0,730}{149,2} = 0,0049$$

On trouve ainsi

$$k_1 = 0,0042 \text{ au lieu de } \dots\dots\dots 0,0036$$

$$k_2 = 0,0049 \text{ — } \dots\dots\dots 0,0056$$

La concordance est suffisante si l'on songe que cette méthode de détermination des constantes k_1 et k_2 revient à opérer sur peu de matière, sans pouvoir prendre la moyenne d'expériences indépendantes, et par suite ne comporte pas de précision.

Une seule série d'expériences portant sur la décomposition de l'éther neutre permet donc de calculer les vitesses de décomposition k , k_1 et k_2 , des trois éthers; les deux dernières quantités étant moins bien déterminées que la première.

On peut encore comparer l'ordre de grandeur de ces trois quantités, sans aucun calcul, par la simple inspection de la position du maximum des courbes C_1 et C_2 .

Au point M_1 , maximum de la courbe C_1 , la quantité de corps x_1 qui se forme en un temps dt , est égale à la quantité qui se décompose, c'est-à-dire que l'on a

$$kx = k_1 x_1$$

d'où
$$\frac{x}{x_1} = \frac{k_1}{k}$$

De même au point M_2 , maximum de la courbe C_2 , on a

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_2}{k_1}$$

La détermination de la position exacte de ces maxima présente toujours une certaine ambiguïté, aussi n'y a-t-il pas lieu de chercher une vérification numérique des formules précédentes. Mais on peut les utiliser comme il suit :

La simple inspection de la figure montre que le maximum M_1 de la courbe C_1 se trouve *après* le point de croisement des deux courbes C et C_1 , par suite

donc
$$\begin{aligned} x_1 &> x \\ k &< k_1 \end{aligned}$$

Pour la courbe C_2 c'est le contraire, le maximum M_2 se trouve *avant* son point de croisement avec la courbe précédente,

donc
$$\begin{aligned} x_2 &< x_1 \\ k_2 &> k_1 \end{aligned}$$

Les courbes B (fig. 1) représentant la décomposition de l'éther diméthylque donnent un résultat semblable.

Le point M_2 , maximum de la courbe B_2 , se trouve *avant* le point de croisement des deux courbes B_2 et B_1 , il en résulte

$$k_2 > k_1$$

Chaque fois qu'une courbe a son maximum avant son point de croisement avec la précédente, la vitesse de décomposition de l'éther représenté par la courbe considérée est plus grande que la vitesse de décomposition de l'éther représenté par la courbe précédente.

C'est le contraire qui se produit si le maximum se trouve après le point de croisement.

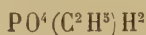
Le simple examen des courbes de la fig. 2 confirme donc le résultat que j'ai indiqué précédemment :

$$k > k_2 > k_1$$

II

DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES PAR L'EAU A 88°.

A. — Éther monoéthylique.



Température..... 88°

Concentration..... 1 molécule = 10 litres.

$$N = 14^{\text{cc}}$$

t	n_2 trouvé	x_2	$k_2 \log e = -\frac{\log x_2}{t}$	n_2 calculé
H	cc			cc
24,0	12,70	0,907	0,00177	12,82
115,2	9,65	0,689	0,00140	9,73
284	5,90	0,421	0,00132	5,71
984	0,60	0,043	0,00139	0,63

Les valeurs de x_2 sont représentées graphiquement (fig. 3, courbe A).

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

$$-\frac{\log x_2}{t} = 0,00137$$

d'où

$$k_2 = 0,00315$$

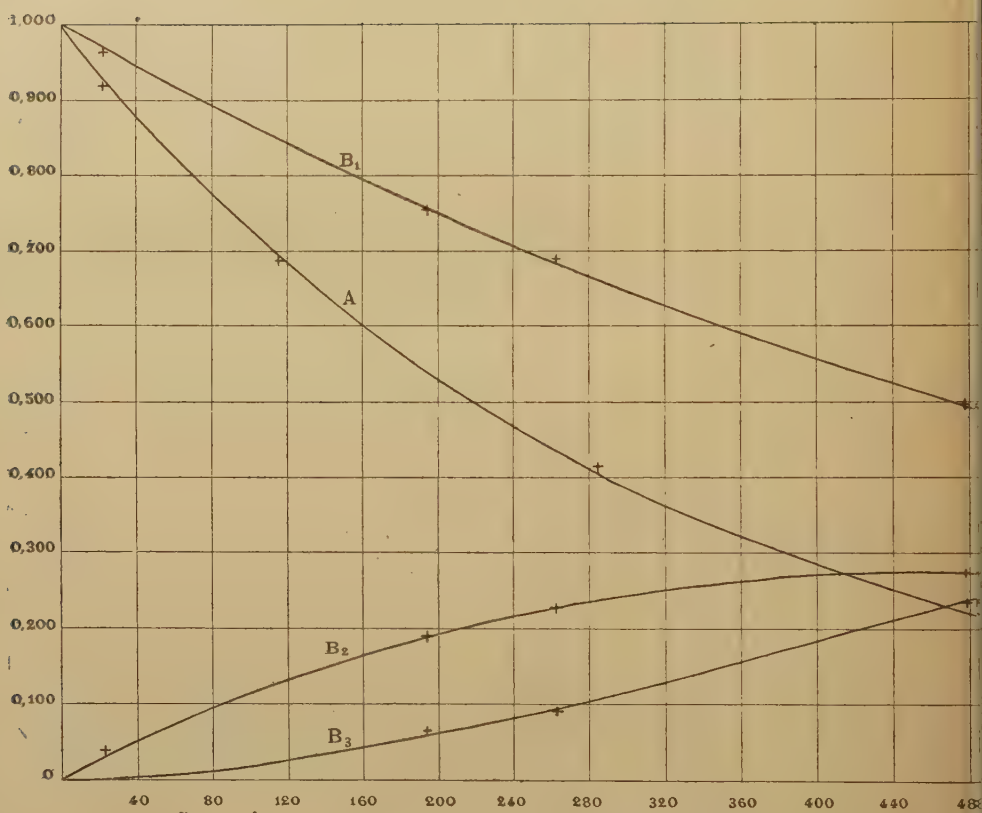
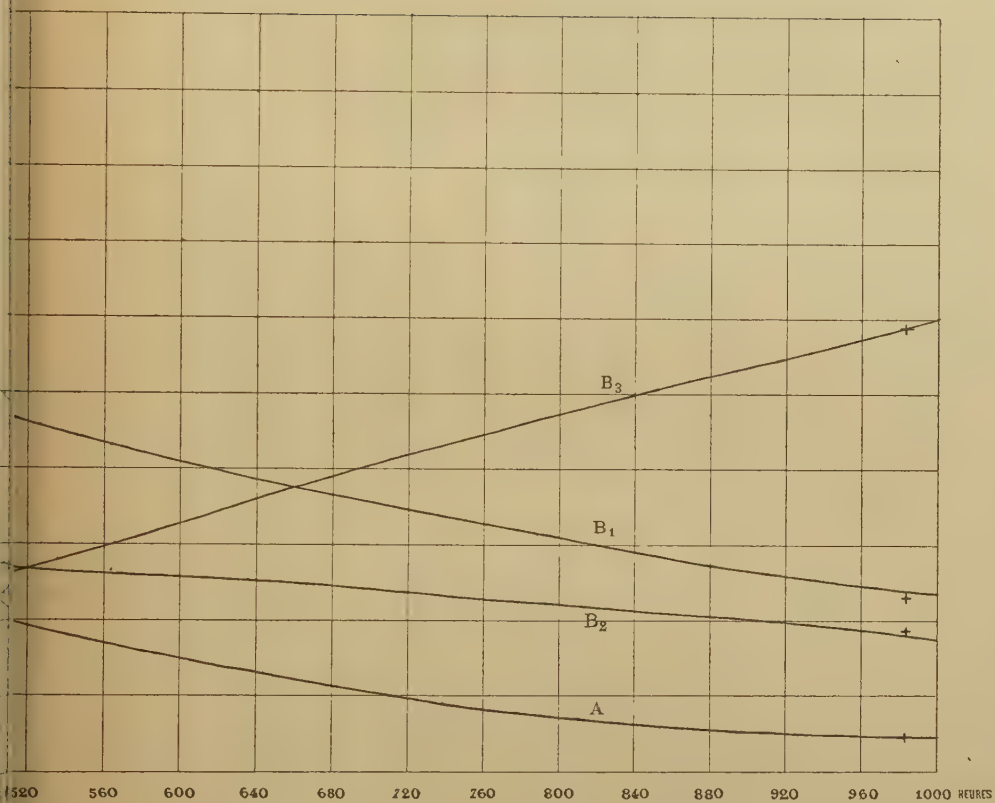


FIG. 3. — Décomposition de $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2$ Courb

— $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ } —
 — — — — —



x_1 = proportion de $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ non décomposé
 x_2 = — $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}^2$ produit.
 x_3 = — PO_4H^3 —

B. — *Éther diéthylique.*

Température..... 88°

Concentration..... 1 molécule = 10 lit.

$$\text{N} = 14^{\text{cc}}$$

J'ai fait l'analyse complète de chaque solution.

t	n_1	n_2	n_3	$x_1 = \frac{n_1}{14}$	$x_2 = \frac{n_2}{14}$	$x_3 = \frac{n_3}{14}$
H	cc	cc				
24,5	13,40	0,60	cc	0,957	0,043	»
192,9	10,40	2,60	1,00	0,743	0,186	0,071
259,5	9,60	3,10	1,30	0,686	0,221	0,093
478,5	6,85	3,80	3,35	0,489	0,272	0,239
985,0	3,00	2,65	8,35	0,215	0,189	0,596

Ces résultats sont représentés fig. 3 ; les courbes B_1 , B_2 , B_3 , ont respectivement pour ordonnées x_1 , x_2 , x_3 .

Ces courbes ont le même aspect qu'avec les composés méthyliques.

Le maximum de la courbe B_2 qui correspond à peu près au temps

$$t = 465 \text{ heures}$$

est nettement placé avant le point de croisement des deux courbes B_2 et B_1 ; le croisement en effet n'est pas encore atteint après 985 heures.

J'ai montré qu'il fallait en conclure

$$k_1 < k_2$$

Le calcul de k_1 se fera en utilisant seulement les nombres x_1 .

Calcul de k_1 :

t	n_1 trouvé	x_1	$k_1 \log e = -\frac{\log x_1}{t}$	n_1 calculé
H	cc			cc
24,5	13,40	0,957	0,000778	13,50
192,9	10,40	0,743	0,000668	10,45
259,5	9,60	0,686	0,000631	9,45
478,5	6,85	0,489	0,000650	6,80
985	3,00	0,215	0,000677	3,15

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

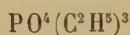
$$-\frac{\log x_1}{t} = 0,000656$$

d'où

$$k_1 = 0,00151$$

La vitesse de décomposition de l'acide diéthylphosphorique est plus petite que celle de l'acide monoéthylphosphorique.

C. — *Éther triéthylrique.*



Température 88°

Concentration 1 molécule = 10 lit.

$$N = 14^{\text{cc}}$$

t	n	n_1	n_2	n_3	$x = \frac{n}{14}$	$x_1 = \frac{n_1}{14}$	$x_2 = \frac{n_2}{14}$	$x_3 = \frac{n_3}{14}$
H	cc	cc	cc					
24,1	10,85	3,05	0,10	»	0,775	0,218	0,007	»
67,7	6,20	7,35	0,45	»	0,443	0,525	0,032	»
95,6	4,60	8,55	0,85	cc	0,330	0,610	0,060	»
142,5	3,10	9,20	1,30	0,40	0,221	0,657	0,093	0,029
234,5	0,85	9,60	2,40	1,15	0,061	0,686	0,172	0,082

Ces résultats ont servi à construire les courbes

C , C_1 , C_2 et C_3 (fig. 4)

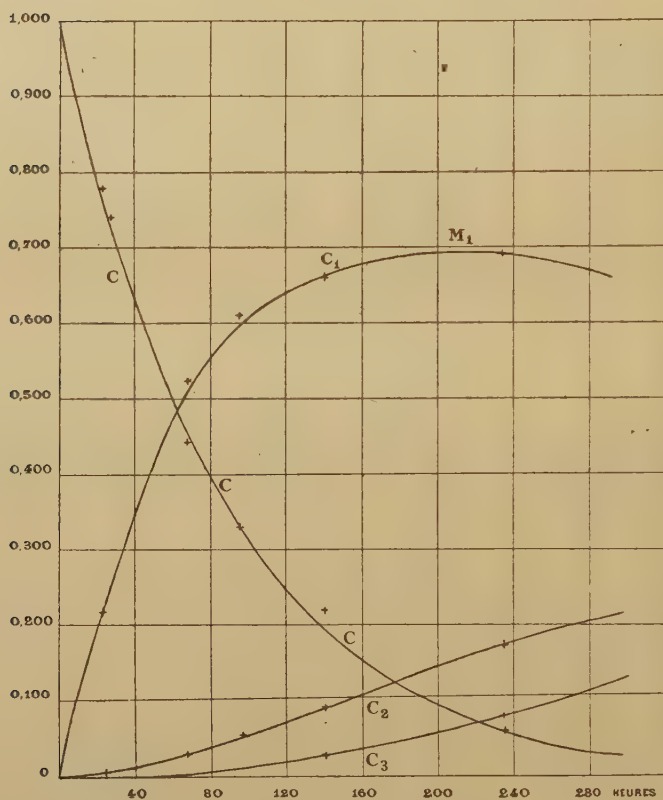


FIG. 4. — Décomposition de $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

La courbe C_1 coupe la courbe C avant d'avoir atteint son maximum qui correspond à peu près à l'abscisse

$$t = 205 \text{ heures.}$$

Il en résulte que

$$k > k_1$$

Les expériences n'ont pas été poussées pendant un temps suffisant pour pouvoir observer le maximum de la courbe C_2 .

Les nombres n et x suffisent pour le calcul de la vitesse de décomposition k de l'éther neutre.

Calcul de k :

t	n trouvé	x	$k \log e = -\frac{\log x}{t}$	n calculé
H	cc			cc
24,1	10,85	0,775	0,00460	10,65
67,7	6,20	0,443	0,00523	6,48
95,6	4,60	0,330	0,00504	4,73
142,5	3,10	0,221	0,00460	2,77
234,5	0,85	0,061	0,00518	0,98

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur moyenne

$$-\frac{\log x}{t} = 0,00493$$

d'où

$$k = 0,0114$$

Les vitesses de décomposition par l'eau des trois éthers éthyliques sont donc

pour $PO^4(C^2H^5)^3$	$k = 0,0114$
$PO^4(C^2H^5)^2H$	$k_1 = 0,0015$
$PO^4(C^2H^5)H^2$	$k_2 = 0,0032$

nombres qui sont entre eux comme

$$\begin{array}{c} 7,60 \\ 1 \\ 2,1 \end{array}$$

C'est la vitesse de décomposition de l'éther intermédiaire,

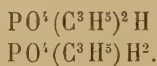
c'est-à-dire de l'acide diéthylphosphorique, qui est la plus petite. L'ordre de grandeur de ces trois vitesses est le même que dans le cas des éthers méthyliques.

III

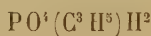
DÉCOMPOSITION DES ÉTHERS ALLYLIQUES PAR L'EAU A 88°.

Le phosphate triallylique est insoluble dans l'eau. Il se décompose lentement au contact d'eau bouillante, mais le phénomène n'est pas comparable aux précédents.

J'ai donc mesuré seulement les vitesses de décomposition des deux acides



A. — *Éther monoallylique.*



Température..... 88°

La concentration est un peu plus faible que dans les expériences précédentes

$$1 \text{ litre} = 0^{\text{m}21},0935.$$

Dans chaque expérience on a opéré sur 35^{cc} exigeant pour la saturation au méthylorange un volume de baryte ($\frac{1}{8}$ N)

$$\text{N} = 35 \times 0,0935 \times 4$$

$$\text{N} = 13^{\text{cc}},10$$

t	n_2 trouvé	$x_2 = \frac{n_2}{13,1}$	$k_2 \log e = -\frac{\log x_2}{t}$	n_2 calculé
H	cc			cc
18,2	12,05	0,920	0,00198	11,85
46,2	10,15	0,775	0,00239	10,15
142,2	6,05	0,462	0,00236	5,95
287,3	2,60	0,198	0,00245	2,65

Les expériences précédentes sont représentées par la courbe A (fig. 5).

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

$$-\frac{\log x_2}{t} = 0,00240$$

d'où

$$k_2 = 0,00553$$

B. — Éther diallylique.



Température..... 88°

Concentration..... 1 molécule = 10 litres.

$$\text{N} = 14^{\text{cc}}$$

J'ai fait l'analyse complète de chaque solution.

t	n_1	n_2	n_3	$x_1 = \frac{n_1}{14}$	$x_2 = \frac{n_2}{14}$	$x_3 = \frac{n_3}{14}$
H	cc	cc	cc			
26,1	8,40	4,90	0,70	0,600	0,350	0,050
50,0	5,45	6,85	1,70	0,389	0,489	0,121
75	3,30	7,45	3,25	0,256	0,532	0,232
122	1,50	6,70	5,80	0,107	0,478	0,415
218	0,45	3,85	9,70	0,032	0,275	0,693

Ces résultats sont représentés par les courbes B de la fig. 5.

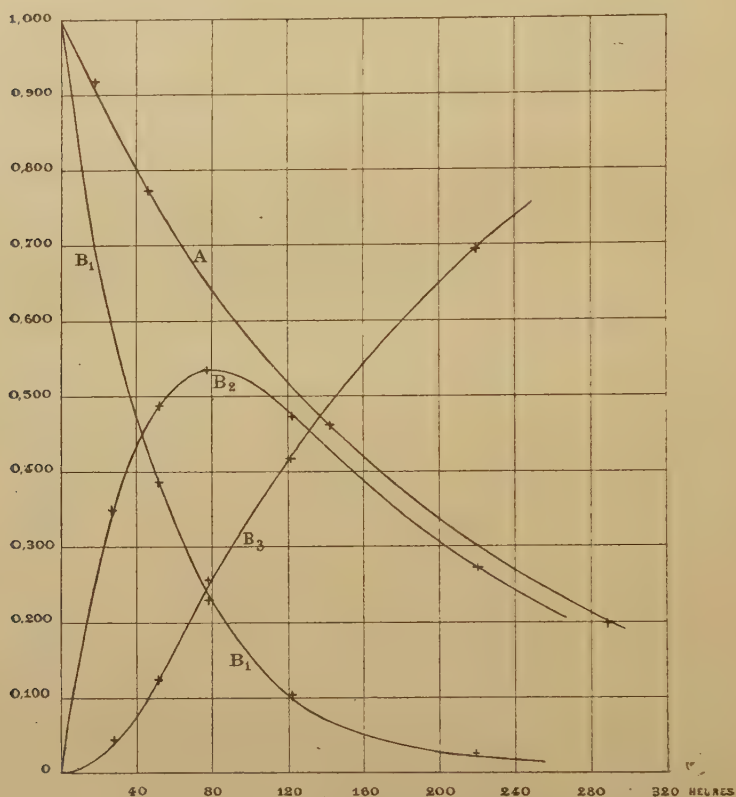


FIG. 5. — Décomposition de $\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_5)\text{H}_2$ — Courbe A
 — $\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{H}$ — Courbes B_1 , B_2 , B_3 .

La courbe B_2 coupe la courbe B_1 avant d'atteindre son maximum; par conséquent

$$k_1 > k_2.$$

Ce résultat est l'inverse de celui donné par les éthers méthyliques et éthyliques.

Les valeurs de n_1 et de x_1 suffisent pour calculer la vitesse de décomposition k_1 de l'éther diallylique.

Calcul de k_1 :

t	n_1 trouvé	x_1	$k_1 \log e = -\frac{\log x_1}{t}$	n_1 calculé
H	cc			cc
26,1	8,40	0,600	0,00850	8,50
50	5,45	0,389	0,00840	5,40
75	3,30	0,256	0,00836	3,33
122	1,50	0,107	0,00795	1,35
218	0,45	0,032	0,00685	0,30

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés avec la valeur

$$-\frac{\log x_1}{t} = 0,00830$$

d'où

$$k_1 = 0,0191$$

Les vitesses de décomposition des éthers allyliques sont ainsi :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{H} & k_1 = 0,0191 \\ \text{— } \text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2 & k_2 = 0,00533 \end{array}$$

nombres qui sont entre eux comme 3,45 et 1.

J'ai rassemblé dans le tableau suivant les valeurs de la vitesse de décomposition des différents éthers phosphoriques par l'eau, à la même température de 88°.

		CH^3	C^2H^5	C^3H^5
PO^4R^3	$k =$	0,0632	0,0114	»
$\text{PO}^4\text{R}^2\text{H}$	$k_1 =$	0,0036	0,0015	0,0191
PO^4RH^2	$k_2 =$	0,0056	0,0032	0,0055

L'examen de ce tableau montre que :

1° Les éthers phosphoriques de l'alcool méthylique se décomposent plus rapidement que les éthers correspondants de l'alcool éthylique. La différence est surtout grande avec l'éther neutre.

2° Lorsqu'on saponifie l'éther neutre $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$ ou $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, le premier radical qui se détache se sépare plus rapidement que les deux autres.

3° Dans le cas des éthers méthyliques et éthyliques, c'est le deuxième radical alcoolique qui se sépare le plus lentement.

4° Le contraire a lieu avec les éthers allyliques; l'éther monoallylique se décompose plus lentement que l'éther diallylique, et avec une vitesse comparable à celle du composé méthylique.

5° L'éther diallylique se saponifie plus rapidement que tous les autres éthers acides.

J'ai déjà signalé dans la première partie la plus facile décomposition de cet éther et de ses sels, particulièrement de son sel de plomb.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

La vitesse de décomposition des éthers phosphoriques par l'eau varie très rapidement avec la température.

J'ai fait quelques mesures à 44° sur des solutions ayant la même concentration que les précédentes.

1° Une solution d'acide *monométhylphosphorique* $\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$, $\frac{1}{10}$ normale, a été chauffée à 44°; le rapport entre la quantité décomposée et la quantité primitive a été

Après 15 jours	0,040
— 49 —	0,054

d'où l'on tire pour valeur de la vitesse (proportion décomposée en une heure) :

$$k_2 = 0,000047$$

2° Une solution d'acide *diéthylphosphorique* $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$, $\frac{1}{10}$ normale, maintenue à 44°, a donné

Quantité décomposée après 49 jours. 0,025

La vitesse de décomposition est alors :

$$k_1 = 0,000022$$

3° Une solution de *phosphate triéthylique* $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, maintenue à 44°, a donné :

Quantité décomposée après 200 heures. 0,025

— 34 jours. 0,085

La vitesse de décomposition est alors :

$$k = 0,00015$$

Rapprochons ces nombres de ceux trouvés à 88°.

Vitesse de décomposition à	44°	88°
$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$	0,000115	0,0114
$\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{H}$	0,000022	0,0015
$\text{PO}^4(\text{CH}^3)\text{H}^2$	0,000047	0,0056

A 44° les éthers phosphoriques se décomposent environ cent fois plus lentement qu'à 88°.

A la température ordinaire les vitesses sont encore beaucoup plus faibles ; les solutions aqueuses étendues sont pratiquement indécomposables.

Une solution de phosphate triéthylique neutre $\frac{1}{10}$ normale, conservée à une température d'environ 13° n'est pas devenue acide après 13 jours.

Après 365 jours il s'en est décomposé seulement 0,015.

La grande variation de la vitesse de décomposition avec la température montre l'importance de la constance de la température dans la mesure de cette quantité.

Décomposition par les Acides.

Il résulte des expériences qui précèdent que, pendant la durée de la décomposition d'un éther phosphorique par l'eau à 88°, la vitesse de la réaction reste sensiblement constante, malgré la présence dans la liqueur des produits de la décomposition de l'éther.

Les éthers phosphoriques acides, et l'acide phosphorique lui-même, sont donc sans influence sur ces vitesses de décomposition.

J'ai essayé l'action d'un autre acide minéral : l'acide sulfurique.

Dans deux matras renfermant chacun 60^{cc} d'une solution de SO^4H^2 $\frac{1}{20}$ normale, on ajoute $\frac{6}{1000}$ molécule de phosphate triméthylque $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$ et on maintient à l'étuve à 88°.

La solution renferme ainsi pour 1 litre : $\frac{1}{40}$ molécule $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^3$
et $\frac{1}{20}$ — SO^4H^2 .

Au temps t on titre à la baryte ($\frac{1}{8}\text{N}$) jusqu'à neutralité au méthylorange ; en retranchant du nombre trouvé a les 24^{cc} nécessaires pour la saturation de l'acide sulfurique, la différence $a - 24$ représente la quantité d'éther décomposé.

La saponification complète donnerait une acidité équivalente à

$$\text{N} = 24^{\text{cc}} \text{ de baryte.}$$

La proportion d'éther non décomposé est alors

$$x = \frac{\text{N} - (a - 24)}{\text{N}} = \frac{48 - a}{24}$$

t	a	$48 - a$	x	$k \log e = -\frac{\log x}{t}$	k
II	cc				
8,75	33,60	14,40	0,600	0,00254	0,00384
25,7	42,80	5,20	0,216	0,00259	0,00396

La constante a été calculée comme je l'ai indiqué précédemment.

La valeur moyenne ainsi trouvée pour la vitesse de décomposition de l'éther méthylique neutre en présence d'acide sulfurique ($\frac{1}{2}$ molécule d'acide pour une d'éther) est

$$k = 0,00591$$

A la même température, avec la même concentration, la décomposition par l'eau seule a donné

$$k = 0,00631$$

Ces deux nombres sont suffisamment voisins l'un de l'autre. On peut en conclure que la présence d'acides minéraux (phosphorique ou sulfurique) ne modifie pas la valeur de la vitesse de décomposition par l'eau des éthers phosphoriques.

Décomposition par les bases.

J'ai fait réagir la baryte sur les éthers éthyliques.

Avec les éthers acides cela revient à faire agir la base, non sur les éthers eux-mêmes, mais sur leur sel de baryum.

I. — *Décomposition du monoéthylphosphate de baryum par la baryte.*

Une solution renfermant :

pour 20 litres. 1 molécule $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Ba}$
 $\frac{1}{2}$ molécule $\text{Ba}(\text{OH})^2$,

est maintenue à la température de 88° .

Il se forme très lentement un précipité blanc de phosphate tribarytique.

Après 47 heures la proportion de sel décomposé est environ. . .	0,01
— 528 heures — — — — —	0,10

Soit en moyenne, et par heure :

$$0,00020$$

En plaçant dans les mêmes conditions de température et de concentration l'acide libre $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^3)\text{H}^2$, il s'en décompose :

$$0.0032$$

environ 15 fois plus que dans le cas du sel de baryum.

II. Décomposition du diéthylphosphate de baryum par la baryte.

Une solution renfermant :

pour 20 litres 1 molécule $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Ba}^{\frac{1}{2}}$
 $\frac{1}{2}$ molécule $\text{Ba}(\text{OH})^2$

est maintenue à la température de 88°.

Après 47 heures la proportion de sel décomposé est environ . . . 0,03
 soit par heure :

$$0,00065$$

En plaçant dans les mêmes conditions de température et de concentration, l'acide libre $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{H}$, il s'en décompose :

$$0,0015$$

environ 2,3 fois plus que dans le cas du sel de baryum.

Les sels des éthers phosphoriques acides sont ainsi très stables.

En solution $\frac{1}{20}$ normale, les sels de baryum sont décomposés plus lentement par la baryte que les acides libres ne le sont par l'eau, à la même concentration et à la même température.

III. — *Décomposition du phosphate triéthylique
par la baryte.*

La baryte décompose l'éther neutre $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ plus rapidement que l'eau. Les vitesses sont alors facilement mesurables.

J'ai fait une expérience à -88° et une autre à la température ambiante.

La quantité d'éther décomposé en un temps dt est proportionnelle à la quantité d'éther non décomposé et à la quantité d'alcali libre.

J'ai employé l'éther et la baryte en quantités correspondantes. Au cours de la réaction, il disparaît autant de baryte que d'éther, à l'état de diéthylphosphate de baryum, qui, dans ces conditions, ne se décompose pas d'une façon sensible.

Soit au temps t , x molécules d'éther pour un litre de solution

$$(1) \quad dx = -kx^2 dt.$$

La constante k est le nombre de molécules décomposées en une heure dans une solution renfermant par litre, une molécule gramme d'éther neutre et la quantité correspondante de baryte, c'est-à-dire $\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})^2$.

En intégrant l'équation (1) on a :

$$\frac{1}{x} = kt + C$$

Soit x_0 la concentration initiale,

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right)$$

1° Dans chaque expérience on opère sur 50^{cc} d'une solution renfermant :

$$\frac{1}{200} \text{ molécule } \text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3 \\ 20^{\text{cc}} \text{ de baryte } \left(\frac{1}{8} \text{ N}\right)$$

Au temps t , on titre avec $\text{HCl} \left(\frac{1}{8} \text{ N}\right)$, jusqu'à neutralité au méthylorange, le volume ajouté n^{cc} , représente la baryte restante, par suite l'éther non décomposé.

Température..... 88°

$$x_0 = \frac{1}{10}$$

$$x = \frac{1}{10} \cdot \frac{n}{20}$$

$$kt = 10 \left(\frac{20}{n} - 1 \right)$$

t	n	k
H	cc	
0,5	17,55	2,80
6,25	11,75	3,56
22,7	2,10	3,75
46,0	1,30	3,13

Valeur moyenne..... $k = 3,32$;

2° J'ai employé une concentration initiale moitié de la précédente.

Dans chaque expérience on a opéré sur 100^{cc} d'une solution renfermant :

$$\frac{1}{200} \text{ molécule } \text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3 \\ 20^{\text{cc}} \text{ baryte } \left(\frac{1}{8} \text{ N}\right)$$

On titre comme précédemment :

Température..... 88°

$$x_0 = \frac{1}{20}$$

$$x = \frac{1}{20} \cdot \frac{n}{20}$$

$$kt = 20 \left(\frac{20}{n} - 1 \right)$$

t	n	k
H	cc	
2,4	15,25	2,60
6,4	10,20	3,35
23,6	3,95	3,38
28,8	3,05	3,64

Valeur moyenne..... $k = 3,24$ nombre identique au précédent.

Le nombre de molécules de $\text{PO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ décomposées en une heure à 88° dans une solution renfermant une molécule d'éther par litre, est ainsi égal à

$$3,28$$

Pour une solution $\frac{1}{10}$ normale ce sera

$$0,328$$

J'ai trouvé comme constante de décomposition par l'eau à la même température

$$0,0114$$

Donc le phosphate triéthylique, en solution $\frac{1}{10}\text{N}$, est décomposé environ 30 fois plus vite par la baryte que par l'eau; en solution normale, le rapport de ces vitesses est 300.

3° Enfin j'ai fait une détermination à la température ambiante.

Température moyenne..... 13°

$$x_0 = \frac{1}{20}$$

Les titrages ont été faits sur 50^{cc} de solution, renfermant 10^{cc} de baryte ($\frac{1}{8}\text{N}$).

$$x = \frac{1}{20} \cdot \frac{n}{10}$$

$$k t = 20 \left(\frac{10}{n} - 1 \right)$$

<i>t</i>	<i>n</i>	<i>k</i>
	cc	
22 heures.....	9,85	0,0140
13 jours.....	8,75	0,0091
34 —	7,25	0,0093
365 —	4,85	0,0112

Valeur moyenne $k = 0,0110$

C'est la quantité décomposée dans une solution normale, en une heure, à 13°. A la même température une solution aqueuse est à peine modifiée après un an.

Des expériences précédentes il résulte que :

L'éther neutre PO^4R^3 est beaucoup plus rapidement saponifiable par les bases que par l'eau.

Les éthers acides, au contraire, sont plus facilement saponifiables par l'eau que leurs sels ne le sont par les bases.

Lossen et Kohler⁽¹⁾ avaient déjà montré la stabilité de ces sels par quelques expériences purement qualitatives.

En chauffant un éther mixte, le phosphate monoéthyl-diméthylique $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)$, avec de la baryte, ils ont constaté le départ rapide d'un groupe méthyle et non d'un mélange de méthyle et d'éthyle; les deux groupes alcooliques restant dans le sel de baryum produit ne sont plus enlevés par les bases.

J'ai montré qu'en produisant la saponification par l'eau et non par les bases, la différence des vitesses est beaucoup plus petite; les trois radicaux alcooliques se séparent avec des vitesses distinctes.

D'autre part, dans les éthers neutres, le groupe méthyle se sépare 6 fois plus vite que le groupe éthyle.

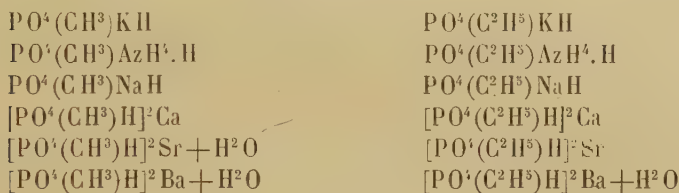
(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CCLXII, p. 195.

Cela suffit pour se rendre compte du départ à peu près exclusif du groupe méthyle dans la saponification d'un éther mixte $\text{PO}^4(\text{CH}^3)^2(\text{C}^3\text{H}^5)$.

RÉSUMÉ

Dans la première partie de ce travail j'ai obtenu les résultats suivants :

1° J'ai montré que les éthers phosphoriques monoéthyl-
lique et monométhyl-
lique donnent une série de sels acides
dont j'ai préparé les principaux :

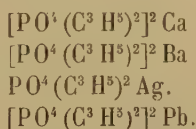


2° J'ai obtenu la série des trois éthers phosphoriques de
l'alcool allylique, c'est-à-dire :

a) L'acide monoallylphosphorique en dissolution et ses
deux séries de sels :

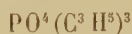


b) L'acide diallylphosphorique en solution et les sels :



Ces sels se décomposent par la chaleur en éther monoal-
lylique et éther triallylique.

c) Le phosphate triallylique



3° J'ai déterminé les chaleurs de neutralisation des acides

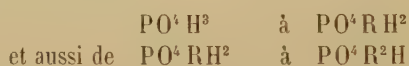


formules dans lesquelles R désigne un des trois groupes CH^3 , C^2H^5 ou C^3H^5 .

a) Les nombres trouvés sont sensiblement indépendants de la nature du radical.

b) L'existence de sels acides et de sels neutres, l'action des réactifs colorés, phtaléine et méthylorange, et l'étude calorimétrique, caractérisent nettement les acides PO^4RH^2 comme des acides bibasiques, dont les deux acidités sont de valeur inégale.

c) Quand on passe de



c'est toujours l'acidité la plus faible qui disparaît.

4° J'ai montré que les éthers phosphoriques de l'alcool allylique fixent autant de molécules de brome qu'ils renferment de groupes C^3H^5 . L'élément halogène ainsi fixé sur un éther phosphorique est doué d'une grande mobilité et se sépare très facilement à l'état d'hydracide.

Dans la deuxième partie j'ai étudié la saponification des éthers phosphoriques.

1° En produisant la décomposition par l'eau à température constante, l'éther neutre



perd successivement ses trois groupes R, avec des vitesses

différentes qui sont entre elles comme

$$\left. \begin{array}{l} 17,5 \\ 1 \\ 1,57 \end{array} \right\} \text{ pour } R = \text{CH}^3 \qquad \left. \begin{array}{l} 7,6 \\ 1 \\ 2,1 \end{array} \right\} \text{ pour } R = \text{C}^2\text{H}^5$$

Le troisième radical se sépare plus rapidement que le second.

Dans le cas des éthers allyliques c'est le contraire qui se produit : $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{H}$ se décompose plus rapidement que $\text{PO}^4(\text{C}^3\text{H}^5)\text{H}^2$, et les vitesses sont entre elles comme

$$\begin{array}{c} 3,45 \\ \text{et } 1 \end{array}$$

Les éthers éthyliques sont moins rapidement décomposables que les éthers méthyliques, et ceux-ci le sont moins que les éthers allyliques.

2° Les vitesses de décomposition des éthers phosphoriques varient très rapidement avec la température; elles ne sont pas modifiées par la présence d'acides dilués.

Les bases augmentent beaucoup la vitesse de décomposition des éthers neutres et diminuent, au contraire, celle des éthers acides dont les sels en dissolution sont stables.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Aimantation.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

RENNES, IMP. FR. SIMON, SUCC^r DE A. LE ROY

IMPRIMEUR BREVETÉ
